Versuche zur Synthese eines Carbonylcarben-Komplexes als neue Quelle für Carbonylcarben und Untersuchungen über die Darstellung von Ylid-Komplexen sowie über ihr Verhalten gegenüber Schwefel – ein neuer Weg zu Komplexen von Thiokohlensäure-Derivaten

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Werner Nagel

aus Betzingen/Reutlingen

1977

77 283

Versuche zur Synthese eines Carbonylcarben-Komplexes als neue Quelle für Carbonylcarben und Untersuchungen über die Darstellung von Ylid-Komplexen sowie über ihr Verhalten gegenüber Schwefel – ein neuer Weg zu Komplexen von Thiokohlensäure-Derivaten

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Werner Nagel

aus Betzingen/Reutlingen

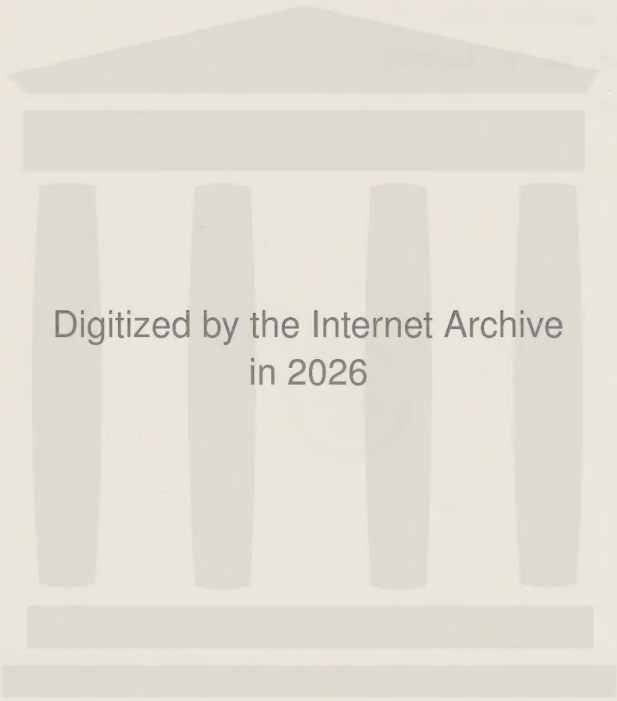
1977

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	15.4.1977
Dekan:	Prof. Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lind
2. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Strä

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. E. Lindner,
danke ich herzlich für
die Förderung und sein Interesse an dieser Arbeit,
sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523702_0038

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

EINLEITUNG.....1

ALLGEMEINER TEIL.....4

I. Versuche zur Darstellung eines Pentacarbonyl-(carbonylcarben)-Komplexes von Metallen der VI. Nebengruppe.....4

1. Allgemeine Vorbemerkungen zur Problematik der Synthese von Carben-Komplexen.....4

2. Eigenschaften und Darstellung von Carbonylcarben.....7

3. Präparative Aspekte zur Synthese einer Carbonylcarben-Quelle.....8

4. Bindungstheoretische Aspekte.....9

4.1. Bindungsverhältnisse und Stabilität von Carben-Komplexen.....9

4.2. Rückschlüsse für die Stabilität eines Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o)-Komplexes.....12

5. Versuche zur Darstellung von Pentacarbonyl-(carbonylcarben)chrom(o) als C_2O-Quelle.....14

5.1. Umsetzung von Dinatrium[pentacarbonylchromat(-II)] mit Dichlorketen.....14

5.2. Umsetzung von Kohlensuboxid C_3O_2 mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom(o).....16

5.3. Darstellung eines Carben-Komplexes des Typs $(OC)_5CrCHCOX$ und anschließende Abspaltung von HX (X = OCH_3, OC_2H_5 und NH_2).....19

5.3.1. Umsetzung von Dinatrium[pentacarbonyl-chromat(-II)] mit Dichloressigsäure-methylester.....19
5.3.2. Umsetzung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)-chrom(o) mit Diazoessigsäureäthylester.....20
5.3.3. Umsetzung von Dinatrium[pentacarbonyl-chromat(-II)] mit Dichloracetamid.....21
5.4. Umsetzung von Bis(phenylmercapto)methylen-triphenylphosphoran mit Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe.....23
6. Zusammenfassende Betrachtung bezüglich eines Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o)-Komplexes.....25
6.1. Diskussion über Theorie und Experiment.....25
6.2. Vergleichende Gegenüberstellung von Ylid und "Anti-Ylid".....26
II. Synthese von Ylid-Komplexen und ihr Verhalten gegenüber Cyclohexaschwefel.....31
1. Darstellung von Pentacarbonyl[bis(phenylmer-capto)methylentriphenylphosphoran]-chrom und -wolfram.....31
2. Diskussion der spektroskopischen Daten.....32
2.1. Massenspektren.....32
2.2. IR-Spektren.....33
2.3. ^{31}P-PFT-NMR-Spektren.....37
2.4. ^{13}C-PFT-NMR-Spektren.....38

3. Das Verhalten von Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran]chrom(o) bzw. -wolfram(o) gegenüber Schwefel.....40

III. Komplexe von Derivaten der Thiokohlensäuren mit Carbonylsystemen von Metallen der VI. Nebengruppe.....43

1. Präparative Untersuchungen.....43

1.1. Allgemeine Vorbemerkungen.....43

1.2. Allgemeine Darstellung der Komplexe $(OC)_5MSC(X)Y$.....44

1.3. Eigenschaften und Besonderheiten der Komplexe $(OC)_5MSC(X)Y$.....45

1.3.1. Pentacarbonyl(diphenyltrithiocarbonat)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram.....45

1.3.2. Pentacarbonyl(N,N'-diphenylthiourea)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram.....46

1.3.3. Pentacarbonyl(O,O'-diphenylthiocarbonat)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram.....48

1.3.4. Pentacarbonyl[chlor(S-phenyl)thioformiat]- und Pentacarbonyl[chlor(O-phenyl)thioformiat]chrom(o)-Komplexe.....48

1.3.5. Pentacarbonyl(S,N-diphenyldithiourethan)- und Pentacarbonyl(O,N-diphenylthiourethan)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram.....49

1.3.6. Stabilität der Komplexe $(OC)_5MSC(X)Y$.....50

2. Diskussion der spektroskopischen Daten.....50

2.1. Massenspektren....50

2.2. IR-Spektren....51

2.3. ^{13}C-PFT-NMR-Spektren....62

2.4. Elektronenspektren....70

EXPERIMENTELLER TEIL....72

Allgemeine Vorbemerkungen....72

1. Arbeitsmethodik....72

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen....72

3. Bemerkungen zu den Analysen....73

4. Bemerkungen zu den Messungen....73

I. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylen-triphenylphosphoran]chrom(o)- bzw. -wolfram(o)-Komplexe....74

1. $(OC)_5CrC[P(C_6H_5)_3](SC_6H_5)_2$....74

2. $(OC)_5WC[P(C_6H_5)_3](SC_6H_5)_2$....75

II. Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylentri-phenylphosphoran]chrom(o)- bzw. - wolfram(o)-Komplexe mit Cyclohexaschwefel....75

1. $(OC)_5CrSC(SC_6H_5)_2$....76

2. $(OC)_5WSC(SC_6H_5)_2$....76

III. Darstellung der Komplexe von Derivaten der Thiokohlensäuren mit Carbonylsystemen von Metallen der VI. Nebengruppe....77

1. Darstellung der Pentacarbonyl(diphenyltrithiocarbonat)-, Pentacarbonyl(N,N'-diphenylthiourea)- und Pentacarbonyl(O,O'-diphenylthiocarbonat)-Komplexe von Chrom und Wolfram.....77
1.1. $(OC)_5CrSC(SC_6H_5)_2$.....78
1.2. $(OC)_5WSC(SC_6H_5)_2$.....78
1.3. $(OC)_5CrSC(NHC_6H_5)_2$.....79
1.4. $(OC)_5WSC(NHC_6H_5)_2$.....79
1.5. $(OC)_5CrSC(OC_6H_5)_2$.....79
1.6. $(OC)_5WSC(OC_6H_5)_2$.....80
2. Darstellung von Pentacarbonyl(diphenyltrithiocarbonat)-, Pentacarbonyl(N,N'-diphenylthiourea)- und von Pentacarbonyl(O,O'-diphenylthiocarbonat)molybdän.....80
2.1. $(OC)_5MoSC(SC_6H_5)_2$.....80
2.2. $(OC)_5MoSC(NHC_6H_5)_2$.....81
2.3. $(OC)_5MoSC(OC_6H_5)_2$.....81
3. Darstellung von Pentacarbonyl[chlor(S-phenyl)-thioformiat]- und Pentacarbonyl[chlor(O-phenyl)-thioformiat]chrom.....81
3.1. $(OC)_5CrSC(SC_6H_5)Cl$.....82
3.2. $(OC)_5CrSC(OC_6H_5)Cl$.....82
4. Darstellung der Pentacarbonyl(S,N-diphenyldithiourethan)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram.....83
4.1. $(OC)_5CrSC(SC_6H_5)(NHC_6H_5)$.....83
4.2. $(OC)_5MoSC(SC_6H_5)(NHC_6H_5)$.....83

4.3. $(OC)_5WSC(SC_6H_5)(NHC_6H_5)$.....84
5. Darstellung der Pentacarbonyl(O,N-diphenyl-thiourethan)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram.....84
5.1. $(OC)_5CrSC(OC_6H_5)(NHC_6H_5)$.....84
5.2. $(OC)_5MoSC(OC_6H_5)(NHC_6H_5)$.....85
5.3. $(OC)_5WSC(OC_6H_5)(NHC_6H_5)$.....85
6. Umsetzung von Pentacarbonyl[chlor(S-phenyl)-thioformiat]- bzw. Pentacarbonyl[chlor(O-phenyl)-thioformiat]chrom(o) mit Anilin.....85
6.1. $(OC)_5CrSC(SC_6H_5)(NHC_6H_5)$.....86
6.2. $(OC)_5CrSC(OC_6H_5)(NHC_6H_5)$.....86
ZUSAMMENFASSUNG.....87
LITERATUR.....91

E I N L E I T U N G

Die Chemie der Metallkohlenoxid-Komplexe und ihrer Derivate hat mit den grundlegenden Arbeiten von W. Hieber[1,2], E.O. Fischer[3,4] und G. Wilkinson[5] einen fast beispiellosen Aufschwung genommen. Mit diesem modernen Forschungszweig der Koordinationschemie eröffnete sich dem Chemiker nicht nur ein Gebiet, das ihm in präparativer[6,7] und strukturchemischer[8,9] Hinsicht neue Möglichkeiten bot, sondern auch seinen Vorstellungen über die Natur der chemischen Bindung[10] neue Aspekte und Verfeinerungen brachte.

Die Fähigkeit der Übergangsmetalle zur Komplexbildung mit verschiedenartigsten Liganden beruht auf einem synergetischen Bindungsmechanismus. Die Metall-Ligand-Wechselwirkung besteht prinzipiell aus einer σ-Donorbindung, Ligand ⟶ Metall, und einer π- bzw. δ-Acceptorbindung, Metall⟶Ligand. Welches Gewicht der einen oder anderen Bindungsart zukommt, hängt von der Natur des Liganden ab. Aufgrund dieses Bindungsphänomens ist es eigentlich nicht mehr überraschend, daß in jüngster Zeit auch sehr labile Teilchen durch Bindung an Übergangsmetalle stabilisiert werden konnten. So gelang G. Schmid und G. Ritter[11,12] die Stabilisierung von kurzlebigen Molekülen wie Schwefelmonoxid SO, Dischwefeldioxid S_2O_2 und Dischwefelmonoxid S_2O durch Koordinierung an Iridium. Im eigenen Arbeitskreis wurde die Isomerisierung von sekundären Phosphinchalkogeniden an Carbonylsystemen von Metallen der VI. und VII. Nebengruppe in ihre entsprechenden chalkogenophosphinigen Säuren untersucht. Letztere sind nur im komplexgebundenen Zustand existent[13-15].

Weitaus größeres Interesse kommt jedoch der Fixierung solcher Teilchen zu, die elektronisch ungesättigt sind oder radikalisc Charakter besitzen. Bei einer Reihe solcher Moleküle mit "Elektronenmangel" gelang bereits eine Stabilisierung, hierzu gehören vor allem Carbene[16] und Carbine[17], sowie Germylene[18], Arsinidene[19] und Phosphinidene[20]. Die Carben-Komplexe besitzen dabei eindeutig eine Sonderstellung, was allein schon dadurch zum Ausdruck kommt, daß seit E.O. Fischers[21] erster Veröffentlichung über einen Carben-Komplex im Jahre 1964 weit über zwei hundert Publikationen von verschiedensten Autoren über dieses Forschungsgebiet erschienen sind[16]. Ausschlaggebend für die ungewöhnliche Aktivität auf diesem Teilgebiet der metallorganischen Chemie ist die Möglichkeit mit sonst nur schwer zugänglichen instabilen Carbenen auf präparativ elegante Weise organische Synthesen durchzuführen. Ein solcher Komplex kann nämli als Quelle für das entsprechende Carben[22] aufgefasst werden, aus dem es relativ leicht und häufig nahezu quantitativ mit seinen ursprünglichen Eigenschaften freigesetzt werden kann.

Carbonylcarben C_2O[23] ist ein für viele organische Reaktionen interessantes Molekül[24-26], dessen Bedeutung sicherlich weitau größer wäre, wenn es einen einfacheren Zugang zu diesem Hetero allylsystem geben würde. Es erschien daher von besonderem Interesse Carbonylcarben an Metallcarbonylsystemen zu stabilisieren um somit zu einer sauberen und leicht dosierbaren Quelle für C_2O zu gelangen.

Über Phosphor-Ylid-Komplexe des Typs $(OC)_5MC[P(C_6H_5)_3]CO$ von Metallen der VI. Nebengruppe, welche eine Quelle für Carbonylcarben darstellen, berichteten erstmals E. Lindner und H. Berke[27-29]. Wie Umsetzungen mit Cyclohexen allerdings ge-

zeigt haben sind die Ausbeuten der Reaktionsprodukte jedoch recht gering, so daß in jedem Falle eine bessere Quelle wünschenswert wäre.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb zunächst mit Versuchen zur Synthese eines C_2O-Komplexes von Carbonylderivaten mit Metallen der VI. Nebengruppe.

In einem weiteren Teil der Arbeit wird die Darstellung von Ylid-Komplexen des Typs $(OC)_5MC[PR_3](SR)_2$ (M = Cr, Mo und W; R = C_6H_5) und ihr Verhalten gegenüber Schwefel untersucht. Bei der Umsetzung von $(OC)_5ML$ (L = CH_3CN, THF) mit Phosphor-Yliden erfolgt im allgemeinen Ligandenverdrängung durch das Ylid[30-35], wobei das zum Phosphor α-ständige C-Atom eine σ-Donorfunktion übernimmt. Für die Reaktion von Phosphor-Ylid-Komplexen mit Schwefel stehen mehrere Reaktionswege zur Diskussion. Wie Staudinger[36] schon 1919 zeigen konnte reagieren Ylide des Typs $R_3P{=}CR'R''$ mit Schwefel zu Triorganylphosphinsulfiden und den entsprechenden Thioketonen. An Stelle dieser bzw. der erwarteten Triphenylphosphinsulfid-Abspaltung erhielten E. Lindner und H. Berke[27-29] bei Untersuchungen an Phosphor-Ylid-Komplexen des Typs $(OC)_5MC[P(C_6H_5)_3]CO$ von Metallen der VI. Nebengruppe eine Schwefeladdition, wobei der Carben-Komplex $(OC)_5W\underline{CP(C_6H_5)_3\text{-}S_2CO}$ entstand. Im Rahmen dieser Arbeit soll geklärt werden, ob an Ylid-Komplexen, bei denen infolge ihrer Struktur eine Schwefeladdition auszuschliessen ist, eine zu den Untersuchungen von Staudinger[36] analoge Reaktion beobachtet wird oder ob eine Triorganylphosphinsulfid-Abspaltung eintritt. Im ersten Fall würde man Komplexe von Derivaten der Thiokohlensäure, im anderen Carben-

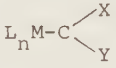
Komplexe erhalten. Entscheidend für den Reaktionsverlauf bei Umsetzung zwischen Phosphor-Ylid-Komplexen und Schwefel ist die Stabilität der $M-C_{Ylid}$-Bindung.

A L L G E M E I N E R T E I L

I. Versuche zur Darstellung eines Pentacarbonyl(carbonyl-carben)-Komplexes von Metallen der VI. Nebengruppe

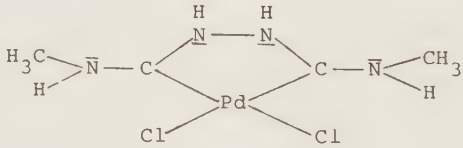
1. Allgemeine Vorbemerkungen zur Problematik der Synthese von Carben-Komplexen

Carben-Komplexe von Übergangsmetallen[16], gekennzeichnet durch die allgemeine Formel (1), sind erst im vergangenen Jahrzehnt



(1)

entdeckt und erkannt worden[21], obwohl auch die bereits 1915 veröffentlichten Chugaev-Salze[37] (2) als Carben-Komplexe aufzufassen sind[38-39].



(2)

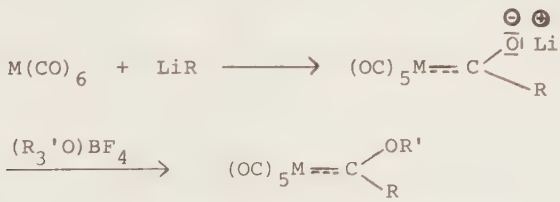
Die Chemie der Übergangsmetall-Carben-Komplexe hat sich im wesentlichen erst seit 1968 zu einem der bedeutendsten Gebiete

der metallorganischen Chemie entwickelt. Neben der Bindung von Carbenen an Übergangsmetallzentren ist vor allem die Funktion der Carben-Komplexe in übergangsmetallkatalysierten organischen Reaktionen[22,40-42] von besonderem Interesse. Außerdem haben einige dieser Komplexe bei Aminosäuresynthesen als Schutzgruppen[43,44] Bedeutung erlangt.

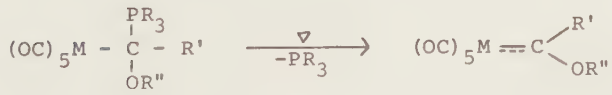
Aus der Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten für Übergangsmetall-Carben-Komplexe lassen sich für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessierenden entsprechenden Komplexe der VI. bzw. VII. Nebengruppe einige allgemein anwendbare Synthesen ableiten. Im folgenden sind fünf wichtige Methoden aufgeführt, die sich vom Reaktionstyp her noch in drei Gruppen gliedern lassen[16].

A. Aufbau des Carben-Liganden am Metallzentrum durch Reaktion an einer Metall-Kohlenstoff-Funktion

1)[21,45] :

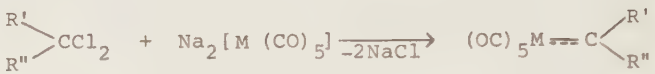


2)[46,47] :

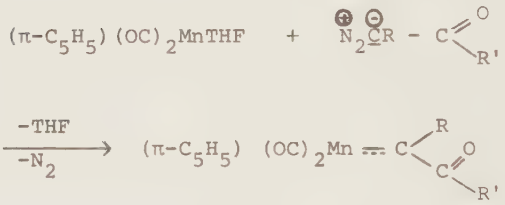


B. Aufbau des Carben-Liganden durch Reaktion von Metallcarbonylderivaten mit organischen Molekülen, in denen der Carben-Ligand als solcher vorliegt.

3)[48,49] :



4)[50,51] :



C. Veränderung des Carben-Liganden durch Reaktion am Carben-Kohlenstoffatom eines Übergangsmetall-Carben-Komplexes.

5)[52,44] :

Neben diesen hier erwähnten Synthesen gibt es noch zwei andere, die in diesem Zusammenhang zwar keine Rolle spielen, aber nicht unerwähnt bleiben sollen. Es sind dies die Carben-Übertragungsreaktion[53] und der Aufbau eines Carben-Komplexes aus einem Carbin Komplex[54].

2. Eigenschaften und Darstellung von Carbonylcarben C_2O[23]

Carbonylcarben wird in der älteren Literatur unter der Bezeichnung Dikohlenstoffmonoxid geführt, während in neuerer Zeit auch Carbonylmethylen gebräuchlich ist.

C_2O ist ein in der Gasphase nachweisbares sehr kurzlebiges Carben mit einem $^3\Sigma$-Grundzustand und zwei energetisch nur wenig höher liegenden $^1\Delta$- bzw. $^1\Sigma$-Termen. Aufgrund von Analogierechnungen (C_3O_2 und Keten) handelt es sich wahrscheinlich um ein lineares Molekül.

Bislang war es im wesentlichen nur durch Photolyse des ebenfalls gasförmigen und sehr reaktionsfreudigen Kohlensuboxids C_3O_2 zugänglich, wobei es gemäß[55]

$$C_3O_2 \xrightarrow{h\nu} {}^1C_2O + CO$$

in spektroskopisch nachweisbarer Konzentration entsteht.

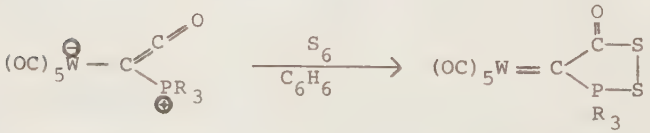
Wie man aus den Eigenschaften und der Art der Darstellung leicht erkennen kann, lassen sich auf diese Weise mit Carbonylcarben keine quantitativen und präparativ einwandfreien Umsetzungen durchführen, obwohl es für die organische Chemie nicht ohne Bedeutung ist. Erwähnt seien hier Reaktionen mit Olefinen zu Cyclopropanderivaten und mit ungesättigten cyclischen Verbindungen zu polycyclischen Molekülen[24-26].

Zweifellos könnte die Chemie des Carbonylcarbens weiter ausgedehnt werden, wenn es besser zugänglich wäre. Ein Carbonylcarben-Übergangsmetall-Komplex sollte eine übersichtliche und leicht dosierbare C_2O-Quelle darstellen. Einem solchen Komplex

könnte auch technische Bedeutung bezüglich der homogenen Katalyse bestimmter Synthesen, die unter Mitwirkung von Ketene verlaufen, zukommen.

3. Präparative Aspekte zur Synthese einer Carbonylcarben-Quelle

Durch Einwirkung von Carbonylmethylentriphenylphosphoran auf die photochemisch leicht zugänglichen labilen Komplexe $(OC)_5MTHF$ (M = Cr, W) erhielten E. Lindner und H. Berke[27-29] erstmals Carbonylmethylentriphenylphosphoran-Komplexe von Chrom und Wolfram, welche aber, wie berichtet, als C_2O-Quelle wenig geeignet sind. Aus diesem Grunde wurde anschließend versucht durch Triphenylphosphin-Abspaltung mit Cyclohexaschwefel Pentacarbonyl(carbonylcarben)wolfram(o) darzustellen. An Stelle der erwarteten Phosphin-Eliminierung trat aber eine Schwefeladdition unter Bildung des Carben-Komplexes $(OC)_5W\text{-}\underline{CP(C_6H_5)_3}$ ein:



R = C_6H_5

Eine solche Verbindung ist natürlich als C_2O-Quelle völlig ungeeignet.

Infolge dieser fehlgeschlagenen Versuche lag es nahe breiter angelegte Untersuchungen zur Synthese einer Carbonylcarben-Quelle durchzuführen. Unter Berücksichtigung der bis 1974, also zu Beginn dieser Arbeit, vorliegenden Erkenntnisse über die Synthese von Übergangsmetallcarben-Komplexen und der Tatsache, daß es offensichtlich bei Carbonylverbindungen von Metallen der VI. Nebengruppe ebensowenig wie bei analogen Systemen der VII. Nebengruppe möglich ist freie Carbene unter Bildung von Übergangsmetallcarben-Komplexen abzufangen, bieten sich sechs verschiedene Möglichkeiten (Abbildung 1, Seite 15) für die Darstellung von Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o) an.

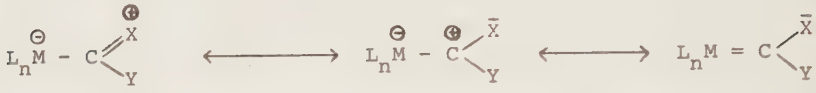
Vor der Beschreibung der Versuche zur Darstellung einer C_2O-Quelle sind jedoch zunächst bindungstheoretische Überlegungen notwendig.

4. Bindungstheoretische Aspekte

4.1. Bindungsverhältnisse und Stabilität von Carben-Komplexen[16]

Um über die zu erwartende Stabilität eines Übergangsmetall-Carbonylcarben-Komplexes gewisse Vorstellungen zu gewinnen, ist es notwendig, sich näher mit der Theorie der Metall-Carben-Bindung zu befassen. Für die theoretische Diskussion eignen sich vor allem Verbindungen des Typs $(OC)_5Cr\text{-}CXY$ (z.B. X = OCH_3, $NHCH_3$ und Y = CH_3, C_6H_5). Die Bindungsverhältnisse lassen sich

prinzipiell durch drei Grenzformen beschreiben.



(A) (B) (C)

Die in jüngster Zeit vertretene Auffassung gibt den Grenzstrukturen (A) und (B) weitaus mehr Gewicht als (C). In der Metall-Carben-Bindung liegt formal ein sp^2-hybridisiertes Kohlenstoffatom mit leerem Acceptor-p-Orbital vor. Der Ausgleich des Elektronenmangels erfolgt bevorzugt über eine p_π-p_π-Bindung zwischen einem freien Elektronenpaar des Restes X und dem unbesetzten p-Orbital. Eine wesentlich geringere Rolle spielt dagegen die Metall-Carben-Rückbindung. Das koordinierte Carben muß somit als ein Ligand mit starken σ-Donor- und schwachen π-Acceptor-Eigenschaften beschrieben werden. Diese Auffassung läßt sich aus Röntgenstrukturdaten, IR- und ^{13}C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowie aus Reaktionen am Carben-Kohlenstoff ableiten. Dabei sind fünf Punkte von entscheidender Bedeutung:

1) Erniedrigte Bindungsordnung und vergrößerter Bindungsabstand M-$C_{Carb.}$
2) Erhöhte Bindungsordnung und verringerter Bindungsabstand $C_{Carb.}$-X
3) Elektrophiler Charakter von $C_{Carb.}$
4) Analogie zwischen $C_{Carb.}$-X und $C_{Acyl.}$-X
5) Elektronischer Effekt des Carben-Liganden auf M

1,2 und 4 ergeben sich aus Röntgenstrukturdaten, welche für die Komplexe $(OC)_5Cr\text{-}C(OCH_3)CH_3$ und $(OC)_5Cr\text{-}C(NHCH_3)CH_3$ und einigen anderen relevanten Verbindungen in Tabelle 1 vergleichend einander gegenübergestellt sind.

Tab. 1: Röntgenstrukturdaten [in Å] einiger Carben-Komplexe und anderer relevanter Verbindungen (X = O, N)

Verbindung	$Cr\text{-}C_{Carb.}$	$C_{Carb.}\text{-}X$	C - X
$(OC)_5CrC(OCH_3)CH_3$	2.04	1.33	-
$(OC)_5$ $CrC(NHCH_3)CH_3$	2.09	1.33	-
CH_3COOCH_3	-	-	1.36
CH_3CONH_2	-	-	1.36
Diäthylether	-	-	1.43
Aceton	-	-	1.23
$Cr(CO)_6$ [59]	1.91	-	-
Cr-C (theoret.) [59]	2.21	-	-

Der elektrophile Charakter (3) ergibt sich aus Reaktionen mit nucleophilen Reagenzien, wobei man Additions- oder Substitutionsreaktionen beobachtet. Sehr anschaulich läßt sich die Elektrophilie des koordinierten $C_{Carb.}$ ^{13}C-NMR-spektroskopisch nachweisen; man findet chemische Verschiebungen, die im Bereich von Carbokationen (Carbeniumionen) auftreten. Die Signale für $C_{Carb.}$ erscheinen bei 362,3 ppm im Falle von $(OC)_5Cr\text{-}C(OCH_3)CH_3$[56], bei 284,8 ppm im Falle von $(OC)_5Cr\text{-}C(NHCH_3)CH_3$[57] und für das Carbokation $(CH_3)_3C^+$ bei 330 ppm[58] (int. Standard TMS).

Der elektronische Effekt des Carben-Liganden auf das Metallzentrum geht aus IR-Daten hervor[44,60,61]. Die Absorptionsfrequenz der zum Carben-Liganden trans-ständigen CO-Gruppe (σ-Donor/π-Acceptor-Verhältnis) ist eine sehr empfindliche S für die elektronischen Eigenschaften des Carbens.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen: Der Carben-Ligand ist insgesamt positiv polarisiert, der $M(CO)_5$-Rest dagegen negativ (Nachweis durch Dipolmomentmessungen).
Der Ladungsausgleich für das Carben-Kohlenstoffatom erfolgt hauptsächlich innerhalb des Carben-Liganden selbst und nur in geringem Maße durch das Metall.

4.2. Rückschlüsse für die Stabilität eines Pentacarbonyl-(carbonylcarben)chrom(o)-Komplexes

Unter Berücksichtigung von Kap. I.4.1. gelangt man für den hypothetischen Carbonylcarben-Komplex $(OC)_5CrC_2O$ zu folgender Bindungsbetrachtung:

(A) (B) (C) (D)

Bei Carbonylcarben handelt es sich um einen Liganden mit kumulativer Konjugation und sp-Hybridisierung am Carben-Kohlenstoffatom. Für den Ladungsausgleich am $C_{Carb.}$ im Komplex kommt also nur ein Rest R, nämlich die Carbonylgruppe in Frage. Berücksichtigt man den elektronegativen Charakter des Sauerstoffatoms, so erscheint ein Ausgleich des Elektronendefizits am Carben-Kohlenstoffatom durch die Carbonylgruppe des Carben-Liganden selbst, im Sinne der Grenzstruktur (B), wenig wahrscheinlich. Vielmehr muß angenommen werden, daß die Carbonylgruppe, wie in Grenzstruktur (C) angedeutet, auch polarisiert ist und somit die positive Ladungsdichte am $C_{Carb.}$ noch verstärkt. Das Metall ist einerseits, wie aus den Untersuchungen in Kap. I.4.1. bekannt ist, nur in geringem Ausmaß in der Lage das Ladungsdefizit an $C_{Carb.}$ auszugleichen. Andererseits kann das Metall über den synergetischen Bindungsmechanismus die Rückbindung gemäß Grenzstruktur (D) je nach den Erfordernissen des Liganden beeinflussen. Aus dieser Diskussion geht hervor, daß sich die $M\text{-}C_{Carb.}$-Bindung im Pentacarbonyl(carbonylcarben)-chrom(o)-Komplex hauptsächlich durch (A) unter Beteiligung von (D) beschreiben läßt. Die Stabilität des C_2O-Komplexes hängt also entscheidend vom Anteil der Form (D) am Gesamtzustand ab. Nachdem aber, wie sich aus verschiedenen Untersuchungen an Carben-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe ergeben hat,

die Grenzstruktur(D) nur zu schätzungsweise maximal 20-25% beteiligt ist, muß für den hypothetischen $(OC)_5CrC_2O$-Komplex eine erhebliche Instabilität erwartet werden.

5. Versuche zur Darstellung von Pentacarbonyl(carbonylcarben)-chrom(o) als C_2O-Quelle

Die einzelnen Möglichkeiten, welche für die Synthese von Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o) prinzipiell in Frage kommen, ergeben sich aus Abbildung 1.

5.1. Umsetzung von Dinatrium[pentacarbonylchromat(-II)] mit Dichlorketen

Die Reaktion von Dinatrium[pentacarbonylchromat(-II)][62] mit Dichlorketen[63], zwei außerordentlich reaktiven Verbindungen, sollte unter Eliminierung von zwei Mol NaCl gemäß Gl. (1) direkt Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o) liefern:

$$Na_2[Cr(CO)_5] + \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!\!>\!C{=}C{=}O \longrightarrow (OC)_5CrC_2O + 2\ NaCl \quad (1)$$

Umsetzungen von Pentacarbonylchromat(-II) mit Dichlorverbindungen sind in der Literatur beschrieben. So erhält man mit 1,1-Dichlor-2,3-diphenyl-2-cyclopropen bzw. Thiophosgen die entsprechenden Carben[48]- bzw. Thiocarbonyl[49] -Komplexe.

Schwierigkeiten bereitet allerdings die Gewinnung von Dichlorketen, da es nur eine kurze Lebensdauer besitzt und sofort polymerisiert. Es entsteht aus Trichloracetylbromid durch Halogen-Abspaltung mit Zink und reagiert in der organischen Chemie bei

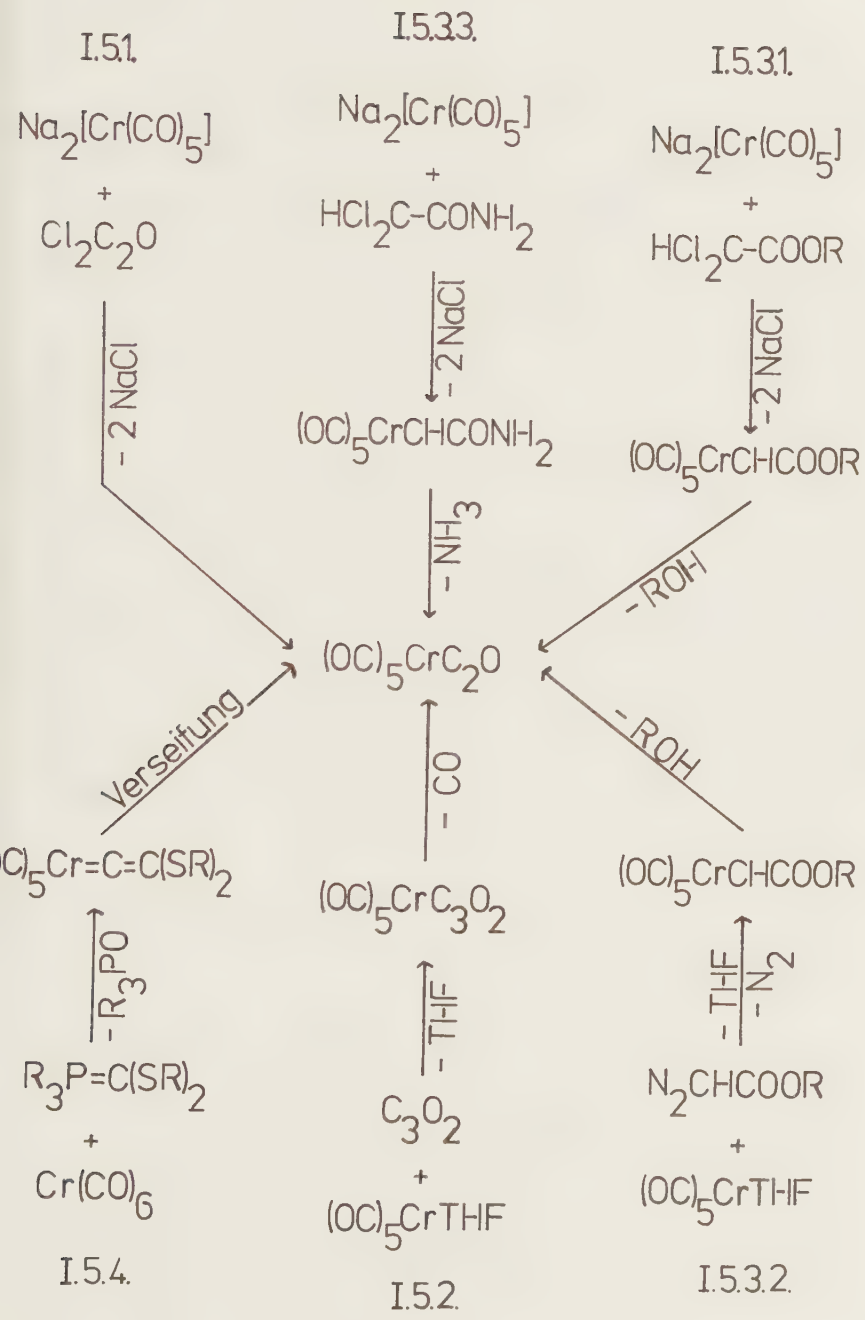


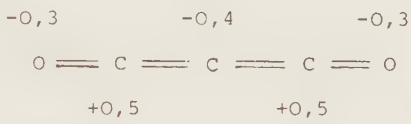
Abb. 1. : Mögliche Synthesewege für die Darstellung von Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o)

Additions[64]- und Cycloadditionsreaktionen[65] immer nur in "status nascendi" mit einem Überschuß des Reaktanten. Diese Methode versagt in der metallorganischen Chemie, da beispielsweise $Na_2[Cr(CO)_5]$ unmittelbar mit Trichloracetylbromid reagieren würde, bevor überhaupt Dichlorketen entsteht. Sollte die Umsetzung gemäß Gl. (1) also erfolgreich verlaufen, so wäre es notwendig Dichlorketen zunächst in reiner Form darzustellen, bevor man es auf $Na_2[Cr(CO)_5]$ einwirken läßt. Trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen konnte monomeres Dichlorketen nicht einmal in Lösung erhalten werden, es entstanden stets nur polymere, nicht identifizierbare Verbindungen. W.T. Brady, der sich selbst intensiv mit der kurzfristigen Isolierung von Dichlorketen beschäftigte, hat bestätigt, daß es keine Möglichkeit gibt Dichlorketen auf andere Weise umzusetzen als "in situ"[66]. Eine Synthese des gewünschten Carbonylcarben-Komplexes auf diesem theoretisch recht erfolgversprechenden Weg ist also nicht möglich.

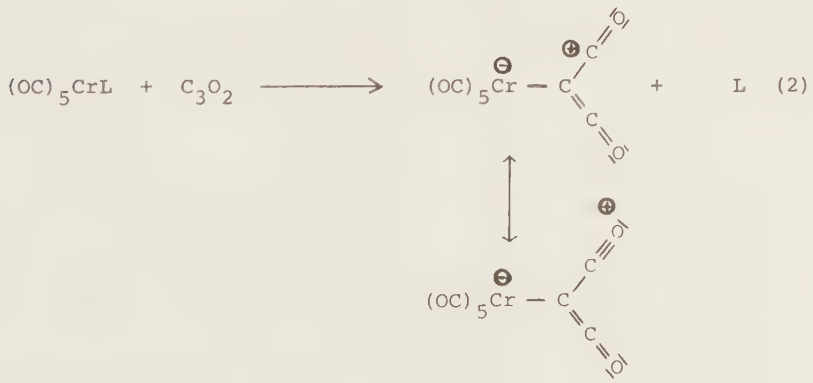
5.2. Umsetzung von Kohlensuboxid C_3O_2 mit Pentacarbonyl-(tetrahydrofuran)chrom(o)

Das 1906 erstmals beschriebene Kohlensuboxid[67,68], das treffender als Dioxoallen oder Diketen bezeichnet wird, stellt eine farblose Verbindung vom Sdp. 6,8°C dar, die unter bestimmten Bedingungen zu explosionsartiger Polymerisation neigt. Bei -78°C ist es in reinem Zustand tagelang haltbar. Aufgrund von Strukturuntersuchungen wird C_3O_2 ein fast linearer Aufbau

zugeschrieben (Abweichung maximal 9^{O}). Ab initio-Rechnungen ergeben eine ziemlich hohe Polarisation des Moleküls. So findet man für das mittlere C-Atom eine ungewöhnlich hohe negative Ladung.



Kohlensuboxid ist also ein Molekül, das sowohl von Nucleophilen als auch von Elektrophilen angegriffen werden kann. Ein solches Elektrophil ist das System $(OC)_5Cr$. Somit besteht die Möglichkeit aus einem $(OC)_5CrL$-Komplex (L = Ether, THF), in dem L nur schwach gebunden ist, das Lösungsmittelmolekül durch C_3O_2 zu verdrängen. Ein solcher Kohlensuboxid-Komplex könnte sich unter CO-Eliminierung zum Carbonylcarben-Komplex stabilisieren:



Die Umsetzungen von $(OC)_5CrTHF$ mit dem nach Gl. (4) dargestellten

$$H_2C(COOH)_2 \xrightarrow[-2\ HBr]{2\ Br_2} Br_2C(COOH)_2 \xrightarrow{2\ PCl_5} Br_2C(COCl)_2 \xrightarrow{Zn} C_3O_2$$

und mit Anilin als Malonsäuredianilid nachgewiesenen C_3O_2[67,68] wurden bei verschiedenen Temperaturen (-80 bis +20°C) nach zwei Arten durchgeführt.

a) Der THF-Komplex wird vorgelegt und gasförmiges C_3O_2 eingeleitet
b) Eine Lösung von C_3O_2 in Ether versetzt man tropfenweise mit einer solchen von $(OC)_5CrTHF$

In beiden Fällen gelang weder die Isolierung von $(OC)_5CrC_3O_2$ noch die von $(OC)_5CrC_2O$. Beim Versuch das Solvens zu entfernen, ließen sich immer nur Zersetzungsprodukte nachweisen. Daraus müssen folgende Schlüsse gezogen werden:

1) C_3O_2 ist aus sterischen und/oder elektronischen Gründen nicht in der Lage, das THF-Molekül aus seinem Komplex zu verdrängen
2) C_3O_2 verdrängt zwar THF aus $(OC)_5CrTHF$, ist aber selbst ein zu schwacher Ligand, um zu einem stabilen Komplex zu führen
3) C_3O_2 polymerisiert unter dem Einfluß von $(OC)_5CrTHF$, so daß eine Komplexierung scheitert

Es läßt sich jedoch nicht feststellen, welcher dieser Punkte von entscheidender Bedeutung ist.

5.3. Darstellung eines Carben-Komplexes des Typs $(OC)_5Cr$-CHCOX und anschließende Abspaltung von HX (X = OCH_3, OC_2H_5 u. NH_2)

Prinzipiell sollte ein solcher Carben-Komplex auf mehreren Wegen zugänglich sein. Untersucht wurde das Verhalten von $Na_2[Cr(CO)_5]$ gegenüber $Cl_2CHCOOCH_3$ (5.3.1.) und $Cl_2CHCONH_2$ (5.3.3.), außerdem die Reaktion von $(OC)_5CrTHF$ mit $N_2CHCOOC_2H_5$ (5.3.2.).

Aufgrund der Ausführungen über die Bindungsverhältnisse und Stabilität von Carben-Komplexen (Kap. I.4.) ist zu erwarten, daß die bislang unbekannten Verbindungen $(OC)_5Cr$-CHCOX keine große Stabilität aufweisen. Die Reste R = H und R' = COX sind kaum in der Lage den Elektronenmangel am Carben-Kohlenstoffatom auszugleichen, wie dies bei den stabilen Carben-Komplexen mit R = OCH_3 und R' = Alkyl bzw. Aryl der Fall ist. Für die Darstellung von Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o) müßten die obengenannten Carben-Komplexe allerdings nur so lange existent sein bis die Reaktion abgeschlossen ist und die Abspaltung von HX eingesetzt hat. Die Verbindungen $(OC)_5Cr$-CHCOX fungieren hier nur als Zwischenprodukte, eine Isolierung erscheint deshalb nicht unbedingt erforderlich.

5.3.1. Umsetzung von Dinatrium[pentacarbonylchromat(-II)][62] mit Dichloressigsäuremethylester[69]

Dieser Umsetzung liegen folgende Reaktionsschritte zugrunde:

a) $Na_2[Cr(CO)_5] + HCl_2C\text{-}COOCH_3 \xrightarrow[-2\ NaCl]{} (OC)_5Cr{=}CHCOOCH_3$ (5)

b) $(OC)_5Cr{=}CHCOOCH_3 \xrightarrow{-CH_3OH} (OC)_5CrC_2O$ (6)

Die zweifache NaCl-Abspaltung im ersten Reaktionsschritt sollte relativ problemlos sein. Entscheidend für Gl. (5) ist, wie bereits erwähnt, die Stabilität des Carben-Komplexes $(OC)_5Cr{=}CHCOOCH_3$. Für die Alkohol-Eliminierung in der zweiten Reaktionsstufe bietet sich eine elegante Methode an, welche von H.J. Bestmann[70] bei der Darstellung von Carbonylmethylen-triphenylphosphoran entwickelt wurde. Dabei wird aus Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran mit Natrium-hexamethyldisilazid Methanol unter sehr milden Bedingungen quantitativ abgespalten:

$$(C_6H_5)_3P{=}CH{-}COOCH_3 + NaN[Si(CH_3)_3]_2 \longrightarrow$$

$$(C_6H_5)_3P{=}C{=}C{=}O + NaOCH_3 + HN[Si(CH_3)_3]_2$$

Die Umsetzung von $Cl_2CHCOOCH_3$ mit $Na_2[Cr(CO)_5]$ wurde bei verschiedenen Temperaturen (-60 bis 25°C) durchgeführt, wobei man zweckmäßigerweise eine Lösung von $Na_2[Cr(CO)_5]$ in THF vorlegt und $Cl_2CHCOOCH_3$ zutropft. NaCl ist zwar spontan ausgefallen, der Carben-Komplex $(OC)_5CrCHCOOCH_3$ konnte aber nie isoliert oder spektroskopisch nachgewiesen werden.

5.3.2. Umsetzung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom(0) mit Diazoessigsäureäthylester[71]

In letzter Zeit berichtete W.A. Herrmann über Reaktionen von Diazoverbindungen mit $(\pi\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_3$. Dabei erhielt er neben

den erwarteten Carben-Komplexen[50,51] auch Stickstoff enthaltende Verbindungen[72,73]. Als Mechanismus für die Bildung von Carben-Komplexen wird ein Angriff des nucleophilen C-Atoms der Azoverbindung an das Metall unter Verdrängung eines Liganden diskutiert. Die gleichzeitige oder anschließende N_2-Abspaltung führt unmittelbar zum Carben-Komplex.

Analog hierzu sollte die Umsetzung von $(OC)_5CrTHF$ mit Diazoessigsäureäthylester zu einem Carben-Komplex führen [Gl. (7)]. Die Umwandlung von $(OC)_5CrCHCOOC_2H_5$ in den Carbonylcarben-Komplex stellt man sich, entsprechend Kap. 5.3.1., durch C_2H_5OH-Abspaltung vor:

$$(OC)_5CrTHF + N_2CHCOOC_2H_5 \xrightarrow[-\ N_2]{-\ THF} (OC)_5CrCHCOOC_2H_5 \quad (7)$$

Tropft man $N_2CHCOOC_2H_5$ bei verschiedenen Temperaturen zu einer THF-Lösung von $(OC)_5CrTHF$, so tritt zwar sofortige N_2-Entwicklung ein - IR-spektroskopisch kann verfolgt werden wie die N-N-Absorption an Intensität verliert - die Bildung eines Carben-Komplexes ist jedoch nicht nachweisbar.

5.3.3. Umsetzung von Dinatrium[pentacarbonylchromat(-II)] mit Dichloracetamid

Bei der Einwirkung von $Na_2[Cr(CO)_5]$ auf $Cl_2CHCONH_2$[74] sollte durch Abspaltung von zwei Mol NaCl $(OC)_5CrCHCONH_2$ entstehen. Um zu einem Carbonylcarben-Komplex zu gelangen, müßte man mit Säuren aus der Verbindung NH_3 abspalten. Bei der Primärreaktion läßt sich zwar NaCl eindeutig nachweisen, auch gelingt

es säulenchromatographisch und durch Sublimation eine gelbe, fünf CO-Moleküle enthaltende Verbindung zu isolieren. IR- und MS-Untersuchungen sowie die Elementaranalyse zeigen jedoch, daß an Stelle von $(OC)_5CrCHCONH_2$ der schon bekannte Pentacarbonyl-ammin-Komplex $(OC)_5CrNH_3$ entstanden ist[75]. Trotz weiterer Verfeinerung der Versuchsbedingungen konnte der Carben-Komplex nicht isoliert werden.

Über die Entstehung des Ammin-Komplexes lassen sich nur bedingt Aussagen machen. Da sich bei der analogen Reaktion von $Na_2[Cr(CO)_5]$ mit Dichloressigsäuremethylester keine entsprechende Verbindung bildet, kann ausgeschlossen werden, daß es sich um eine Verunreinigung von $Na_2[Cr(CO)_5]$ handelt. Das koordinierte Ammoniak muß infolgedessen aus dem Dichloracetamid resultieren. Am wahrscheinlichsten erscheint folgender Reaktionsverlauf:

Das aus Dichloracetamid durch Chlor-Abspaltung entstandene Carben $ICHCONH_2$ stabilisiert sich nicht durch Komplexbildung, sondern zerfällt, zumindest teilweise, in Ammoniak und Carbonylcarben. Ammoniak lagert sich als Ligand mit den besseren σ-Donoreigenschaften an das Metall an, während Carbonylcarben in unkontrollierbarer Weise reagiert.

Der gelbe Ammin-Komplex, welcher bei ca. 150°C unter Zersetzung schmilzt, sublimiert im Hochvakuum bei 60°C, ebenfalls unter teilweiser Zersetzung. Die IR-Spektren zeigen im 5μ-Bereich vier Absorptionen, welche C-O-Valenzschwingungen terminaler CO-Gruppen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 2\ A_1 + E + B_1$ (Punktgruppe C_{4v}) entsprechen. Das Auftreten

der IR-verbotenen B_1-Schwingung deutet auf Symmetrieerniedrigung hin. Die Banden erscheinen bei Verwendung von THF als Lösungsmittel bei:

A_1	2068 s	cm^{-1}	Lit.[76] : A_1	2065	cm^{-1}
B_1	1980 m	cm^{-1}	B_1	1980	cm^{-1}
E	1936 sst	cm^{-1}	E	1935	cm^{-1}
A_1	1893 st	cm^{-1}	A_1	1885	cm^{-1}

Die NH_3-Valenzschwingungen findet man im IR-Spektrum (Phase: fest/KBr) bei 3400 cm^{-1} und 3112 cm^{-1}.

5.4. Umsetzung von Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran mit Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe

Reaktionen zwischen Metallcarbonylen und Phosphor-Yliden lassen sich prinzipiell in zwei Reaktionstypen einteilen. Man unterscheidet zwischen "Wittig-analogen" Reaktionen und Ligandensubstitution.

1) "Wittig-analoge" Reaktion[77-80]

$$M{=}C{=}O + R_3P{=}CR'_2 \longrightarrow M{=}C{=}CR'_2 + R_3P{=}O$$

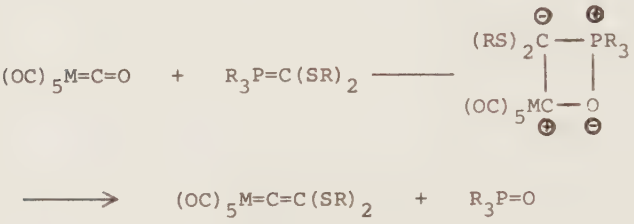
$R = C_6H_5$, R' = beliebiger Organorest

2) Ligandensubstitution[30-35]

$$M\text{-}L + R_3P{=}CR'_2 \longrightarrow M\text{-}C(R'_2)PR_3 + L$$

$R = C_6H_5$, R' = beliebiger Organorest

Ein als C_2O-Quelle fungierender Carbonylcarben-Komplex entsteht nur, wenn das Ylid Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran[81] mit Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe eine "Wittig-analoge" Reaktion, gemäß



(8)

eingeht.

Das hierbei zu erwartende "ketenanaloge" Metallcarbonyl sollte man dann durch Verseifung der Mercaptogruppen in den gewünschten C_2O-Komplex überführen können.

Um die Reaktion in Gang zu setzen, ist eine bestimmte Aktivierungsenergie notwendig, sie kann thermisch oder photochemisch zugeführt werden. Alle Versuche die Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken, verliefen indessen erfolglos. Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran ist trotz seiner sp^3- Hybridisierung am Ylid-Kohlenstoffatom offensichtlich nicht basisch genug, um mit dem nur wenig elektrophilen Kohlenstoff der Carbonylgruppe des Hexacarbonyls eine "Wittig-analoge" Reaktion einzugehen. Hinzu kommt, daß neben der Basizität sicherlich auch sterische Effekte eine entscheidende Roll spielen.

6. Zusammenfassende Betrachtung bezüglich eines Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o)-Komplexes

6.1. Diskussion über Theorie und Experiment

Obwohl die in Kapitel I.5.1. bis 5.4. beschriebenen Experimente teilweise schon im Anfangsstadium scheiterten, bestätigen sie doch in eindrucksvoller Weise die theoretische Betrachtung entspr. Kap. I.4.2., wonach es sich bei $(OC)_5CrC_2O$ um einen Carben-Komplex von erheblicher Labilität handeln muß. Sämtliche Versuche zur Darstellung einer direkten C_2O-Quelle führten zu keinem positiven Ergebnis. Als Fazit der Untersuchungen über die Möglichkeit der Synthese von Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o) ist demnach folgendes festzuhalten: Nachdem das koordinierte Carbonylcarben nicht in der Lage ist das Elektronendefizit am Carben-Kohlenstoff selbst auszugleichen, müßte ein solcher Ausgleich zwangsläufig durch den $(OC)_5Cr$-Rest erfolgen. Offensichtlich ist dies jedoch nicht in dem zur Stabilisierung von C_2O notwendigen Maße möglich. Obwohl $(OC)_5CrC_2O$ unter den gegebenen Arbeitsbedingungen nicht einmal nachgewiesen werden konnte, ist aufgrund der durchgeführten Experimente der Zugang zu diesem Komplex unter extremen Bedingungen nicht völlig auszuschließen.

Die wenig stabilisierende Wirkung des $Cr(CO)_5$-Gerüstes ergibt sich auch daraus, daß Carben-Komplexe mit vinylogen bzw. cumulogen Liganden nur in einem einzigen Fall beschrieben sind[82], während sonst die stärker stabilisierend wirkenden Systeme $(\pi\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_2$[83,84] bzw. $(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(PR_3)_2Cl$[85] Ver-

wendung finden.

Bei dem an $Cr(CO)_5$ stabilisierten "cumulogen Carben-Liganden" handelt es sich um 3-Dimethylamino-3-phenylallenyliden. Nach Untersuchungen von E.O. Fischer et al.[82] werden folgende mesomere Grenzstrukturen diskutiert:

(A) (B)

Die Stabilisierung dieses Komplexes erfolgt unter Beteiligung der Form (B) aus dem Liganden heraus.

Hieraus ergibt sich, daß am $Cr(CO)_5$-Rest nur solche Carbene zu stabilen Komplexen angelagert werden können, die den Ladungsausgleich am Carben-Kohlenstoff im wesentlichen selbst übernehmen.

6.2. Vergleichende Gegenüberstellung von Ylid und "Anti-Ylid"

Ein weiterer auf die erhebliche Instabilität von hypothetischem $(OC)_5CrC_2O$ hinweisender Aspekt ergibt sich aus einer Betrachtung von H.J. Bestmann[86] über Ylid und "Anti-Ylid". Unter "Anti-Ylid" versteht man dabei Carben-Komplexe des Typs $(OC)_5CrCXY$ (X und Y beliebige Reste). Entsprechend dieser Auffassung sind Bindung und Stabilität zwischen Phosphor-Yliden und Carben-Komplexen völlig gegensätzlich.

Die Metall-$C_{Carb.}$-Bindung in Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe und die Stabilitätsbedingungen dieser Verbindungen

wurden ausführlich in Kap. I.4.1./2. behandelt. Im Anschluß daran sollen nun die P-C_{Ylid}-Bindung und die Stabilitätsbedingungen für Phosphor-Ylide gegenübergestellt werden[87].

Phosphor-Ylide der allgemeinen Form $R_3P{=}CXY$ lassen sich bekanntlich durch die Ylen- (A) und die Ylid-Form (B) beschreiben.

(A) (B)

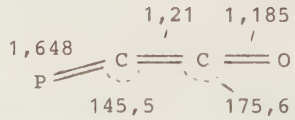
Aus diesen Formulierungen ergibt sich für die P-C-Bindung ein partieller Doppelbindungscharakter, der Ylid-Kohlenstoff trägt eine negative Partialladung und der Phosphinrest ist positiv polarisiert. Nach bekannten Untersuchungen[87] wird dem Kohlenstoffatom eine trigonal planare Umgebung (sp^2-Hybrid) und dem Phosphoratom eine tetraedrische Struktur (sp^3-Hybrid) zugeschrieben. Der partielle Doppelbindungscharakter resultiert aus einer d_{xz}-p_x-π-Wechselwirkung unter schwacher Beteiligung einer "inplane" d_{yz}-CXY-Bindung, welche mit einem hyperkonjugativen Elektronen-Transfer vergleichbar ist. Gestützt wird diese Vorstellung der P-C_{Ylid}-Bindung aus Röntgenstruktur-, ^1H- und ^{31}P-NMR-Daten, sowie durch IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen; auch Dipolmomentmessungen sprechen dafür. Die durchschnittlichen Bindungslängen in Phosphor-Yliden - zwischen 1,66 und 1,74 Å - belegen eindeutig den partiellen Doppelbindungscharakter (gemessen für P=C 1,66 Å und für P-C 1,863 Å).
Der π-Bindungsanteil hängt nur von den Resten X und Y ab. Je mehr letztere die negative Ladung des C_{Ylid}-Atoms delokalisieren, um so geringer wird der Doppelbindungscharakter. Obwohl elektro-

negative Reste die P=C-Bindung schwächen und elektropositive den umgekehrten Effekt ausüben, geht die Stabilität der Ylide nicht damit konform. Durch Gruppen, die die Elektronendichte am Carbanion erhöhen, dessen Nucleophile also steigern, wird eine erhöhte Reaktivität und vor allem eine wesentlich gesteigerte Temperaturempfindlichkeit (Dissoziation in R_3P| und |CXY) hervorgerufen. So erhält man z.B. mit $(C_6H_5)_3P{=}C(OCH_3)CH_3$ nicht mehr die für ein Ylid typische Wittig-Reaktion, sondern neben R_3P die charakteristischen Carben-Reaktionsprodukte[88].

Betrachtet man das dem $(OC)_5CrC_2O$ gegenüberstehende Carbonylmethylentriphenylphosphoran $R_3P{=}C_2O$[89] ($R = C_6H_5$), so findet man folgende Grenzstrukturen:

$$R_3P{=}C{=}C{=}O \longleftrightarrow R_3\overset{\oplus}{P}\text{-}\overset{\ominus}{\underline{C}}{=}C{=}\underline{\overline{O}} \longleftrightarrow R_3\overset{\oplus}{P}\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underline{\overset{\ominus}{\overline{O}}}|$$

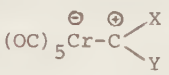
$(C_6H_5)_3P{=}C_2O$ ist ein bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit stabiles Ylid vom Schmp. 171 - 172°C. Die Kristallstrukturuntersuchung weist es, entgegen der Erwartung, als nicht lineares Heterocumulen-Molekül aus:



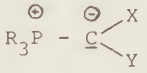
Diese ungewöhnliche Geometrie ist auf eine d_π-p_π-Wechselwirkung zwischen d-Orbitalen des Phosphoratoms und π-Orbitalen der kumulierten Kette zurückzuführen.

Stellt man nun Phosphor-Ylide und Carben-Komplexe ("Anti-Ylide") einander vergleichend gegenüber, so ergibt sich folgendes:

1) Stabile Carben-Komplexe $(OC)_5CrCXY$ bestehen formal aus dem Elektrophil (Lewis-Säure) $(OC)_5Cr$ und einem nucleophilen Carben :CXY; sie stellen im Prinzip ein stabilisiertes Carbokation (Carbeniumion) dar:



2) Stabile Phosphor-Ylide dagegen bestehen formal aus dem Nucleophil (Lewis-Base) R_3P: und einem elektrophilen Carben :CXY; sie stellen also im Prinzip ein stabilisiertes Carbanion dar:



Um nun die gegensätzliche Stabilität von Phosphor-Yliden und Pentacarbonyl(carben)chrom(o)-Komplexen zu belegen, werden in Tabelle 2 mehrere Verbindungen mit gleichen Carben-Resten miteinander verglichen. Zu berücksichtigen ist dabei allerdings, daß Stabilität einen sehr subjektiven und relativen Begriff darstellt.

Nachdem das Ylid $(C_6H_5)_3P=C_2O$ sehr stabil ist, sollte es sich bei dem Carbonylcarben-Komplex $(OC)_5CrC_2O$ um ein außerordentlich labiles "Anti-Ylid" handeln. Einschränkend wird $:C_2O$ allerdings auch in neuerer Literatur widersprüchlich als nucleophiles[90] und elektrophiles[91] Carben bezeichnet. Außerdem beruht die Stabilität von $R_3P=C_2O$ auf einer sehr komplexen, d.h. weit-

reichenden, d_π-p_π-Bindung, die sich nicht ohne weiteres auf den Carben-Komplex übertragen läßt.

Tab. 2 Gegenüberstellung von Phosphor-Yliden $R_3P=CXY$ ($R = C_6H_5$) und Carben-Komplexen $(OC)_5CrCXY$ als "Anti-Ylid" unter dem Gesichtspunkt der Stabilität

Carben	Phosphor-Ylid $R_3P=CXY$	Carben-Komplex ("ANTI-Ylid") $(OC)_5CrCXY$
$C \equiv O$	nicht stabil	sehr stabil
C(NHR')R"	nicht bekannt	stabil[16]
C(OR')R"	sehr labil[88]	stabil[16]
CHCOOR	stabil[87]	nicht bekannt
C_2O	stabil[89]	nicht bekannt

II. Synthese von Ylid-Komplexen und ihr Verhalten gegenüber Cyclohexaschwefel

1. Darstellung von Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran]-chrom und -wolfram

Bekanntlich führen Umsetzungen von Metallcarbonylsystemen mit Phosphor-Yliden zu zwei Reaktionstypen:

A) "Wittig-analoge" Reaktion[77-80]

B) Ligandensubstitution[30-35]

Welche der beiden Reaktionen bevorzugt wird ist abhängig von der Basizität des Ylid-Kohlenstoffatoms, der Elektrophilie des Metall-Carbonyl-Kohlenstoffatoms und sterischen Effekten.

Wie bereits in Kap. I.5.4. berichtet, reichen Basizität und Elektrophilie in Verbindung mit dem sterischen Effekt für eine "Wittig-analoge" Reaktion von Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran[81] mit Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe nicht aus. Es erfolgt stets Verdrängung eines CO-Moleküls durch das Ylid, wobei das zum Phosphoratom α-ständige C-Atom eine σ-Donorfunktion übernimmt. Um solche Ylid-Komplexe in optimalen Ausbeuten darzustellen, bedient man sich der indirekten Photosynthese.

Läßt man eine THF-Lösung von $(C_6H_5)_3P{=}C(SC_6H_5)_2$ auf $(OC)_5CrTHF$ oder $(OC)_5WTHF$ einwirken, so erfolgt sofort Ligandenaustausch, wobei sich Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran]chrom(0) und -wolfram(0) in 50 - 70 %-iger Ausbeute bilden:

$$(OC)_5MTHF + R_3P{=}C(SR)_2 \xrightarrow[-\ THF]{-10^{\circ}C} (OC)_5M\text{-}C[PR_3](SR)_2 \qquad (9)$$

M = Cr, W; R = C_6H_5

Bei diesen Ylid-Komplexen handelt es sich um goldgelbe (M = Cr) bzw. braungelbe (M = W), aufgrund von osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen monomere Verbindungen, welche bei 118 bzw. 120°C unter Zersetzung schmelzen. Im festen Zustand sind sie recht beständig; in Lösung dagegen ziemlich empfindlich (Dissoziation und Disproportionierung). Ihre Löslichkeit in organischen Solventien nimmt mit der Polaritätdes Lösungsmittels ab. Sie lösen sich leicht in THF oder Benzol, in Tetrachlorkohlenstoff oder Petrolether nur mäßig.
Versuche, auch den entsprechenden Molybdän-Ylid-Komplex zu synthetisieren, verliefen erfolglos.

2. Diskussion der spektroskopischen Daten

2.1. Massenspektren

Die Massenspektren der Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methyl triphenylphosphoran]-Komplexe von Chrom und Wolfram sind durch Thermolysereaktionen gekennzeichnet und weisen keinen Molekülpeak auf. Der Peak mit der höchsten Masse ist für das Fragment $[(OC)_5MPR_3]^{+\cdot}$ charakteristisch, welches durch Eliminierung des Carbens $C(SR)_2$ entsteht. Das Carben selbst findet man im Massenspektrum nicht. Im Gegensatz zur Chromverbindung läßt sich im Spektrum von $(OC)_5W\text{-}C[PR_3](SR)_2$ der Carben-Komplex $[(OC)_5W\text{-}C(SR$

nachweisen. Aus Abbildung 2 ergibt sich das Fragmentierungsschema für $(OC)_5W\text{-}C[PR_3](SR)_2$. Unter Berücksichtigung, daß in der Zerfallskaskade der Carben-Komplex $[(OC)_5CrC(SR)_2]^{+\cdot}$ nicht erscheint, gilt das Schema auch für $(OC)_5Cr\text{-}C[PR_3](SR)_2$.

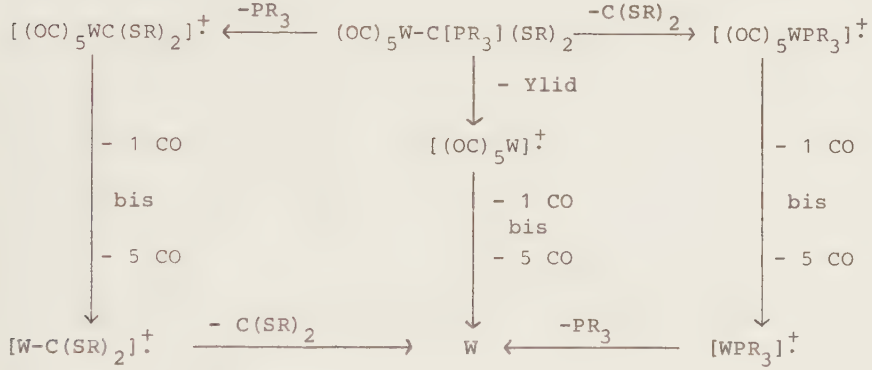


Abb. 2. Fragmentierungsschema von $(OC)_5W\text{-}C[PR_3](SR)_2$ ($R = C_6H_5$)

2.2. IR-Spektren

Die Spektren der Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran]chrom(o)- und -wolfram(o)-Komplexe sind im 5μ-Bereich, sowohl in fester Phase (KBr) als auch in Lösung durch vier scharfe Absorptionsbanden gekennzeichnet (Tabelle 3. und Abbildung 3.), welche Valenzschwingungen terminaler CO-Gruppen der irreduziblen Darstellung $\Gamma = 2\ A_1 + B_1 + E$ entsprechen. Die recht langwellige Lage der CO-Frequenzen weist Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran erwartungsgemäß als schlechten π-Acceptor aus. Das Auftreten der eigentlich

IR-verbotenen B_1-Schwingung deutet auf eine erhebliche Verzerrung der C_{4v}-Symmetrie durch den großvolumigen Ylid-Liganden hin.

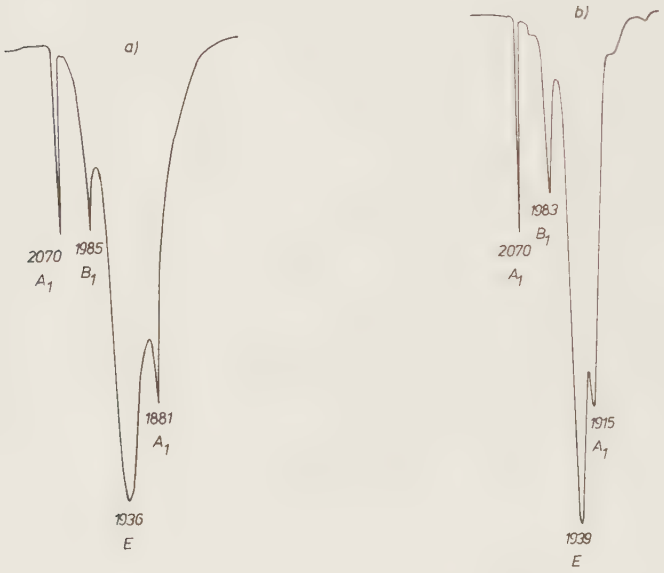


Abb. 3. C-O-Absorptionsbanden (in cm^{-1}) von $(OC)_5W\text{-}C[PR_3](SR)_2$ ($R = C_6H_5$)

a) Phase: fest/KBr b) Phase: Lsg./CCl_4

Aus der Lage der C-O-Absorption und aus den C-O-Kraftkonstantanten[92] (vgl. Tabelle 3.) erkennt man, daß es sich bei Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran um einen Liganden handelt, der im Vergleich zu $R_3P{=}C_2O$, $C(PR_3)_2$ und $R_3P{=}C(OCH_3)CH_3$ schwächere σ-Donor- oder stärkere π-Acceptoreigenschaften besitzt. Nachdem die Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran-Komplexe von Chrom und Wolfram recht labile Metall-Ylid-Kohlenstoff-Bindungen besitzen, was sich nicht nur durch ihre geringe Stabilität gegenüber polaren Solventien wie THF zu erkennen gibt, sondern auch dadurch bemerkbar macht, daß der entsprechende Molybdän-Ylid-Komplex nicht mehr isolierbar ist, erscheint es richtiger, von schwächeren σ-Donoreigenschaften des Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphorans zu sprechen.

Tab. 3: C-O-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) einiger Ylid-Komplexe von Chrom und Wolfram mit den zugehörigen Kraftkonstanten[92] (in mdyn/Å)

Verbindung	A_1	B_1	E	A_1	k_1	k_2	k_i	Phase
$(OC)_5Cr[PR_3](SR)_2$	2065m	1987m	1942sst	1917st	15,22	15,83	0,30	Lsg./CCl_4
	2063m	1989m	1939sst	1885st	-	-	-	fest/KBr
$(OC)_5WC[PR_3](SR)_2$	2070m	1983m	1939sst	1915st	14,99	15,83	0,32	Lsg./CCl_4
	2070m	1985m	1936sst	1881st	-	-	-	fest/KBr
$(OC)_5WC[PR_3]CO$[27-29]	2058m	1953sch	1928sst	1903st	14,80	15,65	0,32	Lsg./CCl_4
$(OC)_5WC[PR_3]_2$[30]	2050	-	1914	1882	14,42	15,47	0,33	Lsg./THF
$(OC)_5WC[PR'_3](OCH_3)CH_3$[46]	2051m	1950m	1909sst 1891sst	1871st	14,33	15,31	0,36	Lsg./CH_2Cl_2

$R = C_6H_5$; $R' = CH_3$

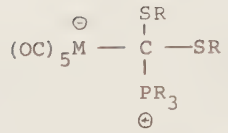
2.3. ^{31}P-PFT-NMR-Spektren

Für das Ylid Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran $R_3P{=}C(SR)_2$ und seine Komplexe $(OC)_5M{-}C[PR_3](SR)_2$ (M = Cr, W; R = C_6H_5) beobachtet man in den ^{1}H-breitbandentkoppelten ^{31}P-PFT-NMR-Spektren jeweils ein Signal (vgl. Tabelle 4), wobei die Signale der Komplexe bei nur wenig tieferem Feld erscheinen als im freien Ylid.

Tab. 4 : $^{31}P\{^1H\}$ -PFT-NMR-Spektren von $R_3P{=}C(SR)_2$ und den Komplexen $(OC)_5M{-}C[PR_3](SR)_2$ (M = Cr, W; R = C_6H_5) (Lsg./C_6H_6; ext. Standard 85 proz. H_3PO_4)

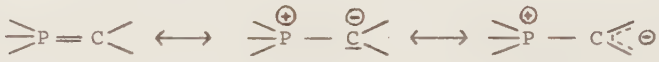
Verbindung	$\delta(^{31}P)$ ppm
$(C_6H_5)_3P{=}C(SC_6H_5)_2$	- 25,7
$(OC)_5CrC[PR_3](SR)_2$	- 28,3
$(OC)_5W{-}C[PR_3](SR)_2$	- 28,0

Die geringe Tieffeldverschiebung und der vernachlässigbare Einfluß des Metalls auf die Lage des ^{31}P-Signals schließt eine direkte Metall-Phosphor-Bindung aus[93]. Beides spricht für eine M-C-P-Bindung in den Ylid-Komplexen. Aus der Metall←Kohlenstoff-σ-Donorbindung resultiert somit nur noch eine schwache Entschirmung des Phosphors. Daß die ^{31}P-Signale der Ylid-Komplexe im Bereich von Phosphoniumsalzen erscheinen ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß hier "innere" Phosphoniumsalze (1) vorliegen.



(1)

Obwohl es bis heute mit Hilfe der ^{31}P-NMR-Spektroskopie nicht gelungen ist die elektronische Struktur von Phosphor-Yliden völlig zu klären, existieren doch einige empirische Regeln[87,94]. So unterscheiden sich z.B. die chemischen Verschiebungen resonanzstabilisierter P-Ylide nur wenig von denjenigen ihrer Phosphoniumsalze, beide Absorptionen liegen aber im Bereich von Phosphoniumsalzen. Daraus lassen sich für das Ylid $R_3P{=}C(SR)_2$ die Grenzstrukturen



(A) (B) (C)

ableiten, von denen (B) und (C) besonderes Gewicht besitzen.

2.4. ^{13}C-PFT-NMR-Spektren

Die in $CDCl_3$-Lösung gemessenen protonenentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektren der Ylid-Komplexe $(OC)_5MC[PR_3](SR)_2$ (M = Cr, W; R = C_6H_5) (int. Standard TMS) sind durch zwei scharfe Resonanzen bei tiefem Feld charakterisiert. Ihre relativen Intensitäten betragen 1 : 4, entsprechend den trans- und cis-ständigen Kohlenoxidliganden. Zwischen 120 und 145 ppm erscheint eine größere Signalgruppe. Infolge von ^{31}P-^{13}C-Kopplungen und wahrscheinlich auch einer Aufhebung der Entartung der Phenylringe durch Verdrillung, erhält man eine unübersichtliche Signal-

folge, so daß auf eine exakte Zuordnung verzichtet werden muß. In Tabelle 5. sind die ^{13}C-chemischen Verschiebungen δ(ppm) der Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran]-Komplexe von Chrom und Wolfram, sowie die Daten zweier Vergleichsverbindungen aufgeführt.

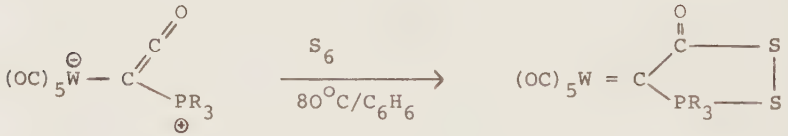
Tab. 5: Chemische Verschiebungen δ(ppm) in den ^{13}C-NMR-Spektren der Ylid-Komplexe $(OC)_5MC[PR_3](SR)_2$ (M = Cr, W; R = C_6H_5) und zweier Vergleichsverbindungen (int. Standard TMS)

Verbindung	CO_{trans}	CO_{cis}	MC_{Ylid}	Lsm.
$(OC)_5CrC[P(C_6H_5)_3](SC_6H_5)_2$	223,5	215,5	-	$CDCl_3$
$(OC)_5WC[P(C_6H_5)_3](SC_6H_5)_2$	202,4	198,4	-	$CDCl_3$
$(OC)_5WC[P(CH_3)_3](C_6H_5)_2$ [95]	202,8	201,5	40,6	d_6-Aceton
$(OC)_5WC[P(CH_3)_3](OCH_3)CH_3$ [46]	203,6	203,0	72,9	d_6-Aceton

Das zum Ylid-C-Atom gehörende, infolge von ^{31}P-^{13}C-Kopplung zum Dublett aufgespaltene Signal konnte weder im freien Ylid noch in den Komplexen zweifelsfrei nachgewiesen werden, weshalb auf eine Zuordnung verzichtet wurde.

3. Das Verhalten von Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylen-triphenylphosphoran]chrom(o) bzw. - wolfram(o) gegenüber Schwefel

E. Lindner und H. Berke[27-29] haben bereits vor längerer Zeit versucht durch Abspaltung von Triphenylphosphin mit Cyclohexaschwefel als Triphenylphosphinsulfid aus Pentacarbonyl(carbonylmethylen-triphenylphosphoran)wolfram(o) den Carbonylcarben-Komplex $(OC)_5WC_2O$ zugänglich zu machen. Die Reaktion verlief indessen in eine völlig andere Richtung, es wurde eine Schwefel-Addition an das P-C-C-Heteroallylkationsystem unter Bildung eines Carben-Komplexes gemäß



R = C_6H_5
beobachtet.

Setzt man nun Ylid-Komplexe, die infolge ihrer Hybridisierung und Struktur am C_{Ylid}-Atom nicht zu einer Schwefeladdition befähigt sind, mit Cyclohexaschwefel um, so muß neben der Triorganylphosphinsulfid-Abspaltung, die zu Carben-Komplexen führt, eine weitere Reaktionsmöglichkeit in Betracht gezogen werden. Staudinger[36] erhielt 1919 aus dem Phosphor-Ylid $R_3P{=}CR'R''$ (R' und R" = beliebige Organoreste) mit Schwefel Triorganylphosphinsulfid und die entsprechende Thiocarbonyl-Verbindung $S{=}CR'R''$.

Die Übertragung dieses Reaktionstyps auf Ylid-Komplexe muß zu Komplexen von Derivaten der Thiokohlensäuren führen. Von entscheidender Bedeutung für den Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Phosphor-Ylid-Komplexen mit Cyclohexaschwefel ist die Stabilität der Metall-Kohlenstoff-Bindung.

Unter Berücksichtigung dieser Fakten wurden nun auch die Ylid-Komplexe $(OC)_5M\text{-}C[PR_3](SR)_2$ (M = Cr, W; R = C_6H_5) mit Cyclohexaschwefel umgesetzt. Während bei der Chrom-Verbindung bei Raumtemperatur spontane Reaktion eintritt - die Farbe schlägt sofort von gelb nach tiefrot um - benötigt man beim Wolfram-Komplex erhöhte Temperatur (40°C) und wesentlich längere Reaktionszeit (24 h). Neben $(C_6H_5)_3P{=}S$ isoliert man in beiden Fällen nach Säulenchromatographie orangerote Verbindungen, welche sich durch MS-, IR- und UV-Untersuchungen sowie Elementaranalyse als Diphenyltrithiocarbonat-Komplexe von Chrom und Wolfram $(OC)_5MSC(SC_6H_5)_2$ identifizieren lassen. Neben der Triphenylphosphinsulfid-Eliminierung wird also die Metall-Kohlenstoff-Bindung in eine Metall-Schwefel-Kohlenstoff-Gruppierung überführt:

$$(OC)_5M\text{-}C[PR_3](SR)_2 + 1/3\ S_6 \longrightarrow (OC)_5MSC(SR)_2 + R_3P{=}S \quad (10)$$

M = Cr, W; R = C_6H_5

Aus den IR-Daten und dem Löslichkeitsverhalten der Ylid-Komplexe $(OC)_5M\text{-}C[PR_3](SR)_2$ (M = Cr, W; R = C_6H_5) erkennt man, daß die $M\text{-}C_{Ylid}$-Bindung beim Wolfram stabiler ist als beim Chrom. Da die abgeschätzte Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute der Reaktion gemäß Gl. (10) sich proportional zur Bindungsstärke verhalten - bei der Chrom-Verbindung verläuft die Umsetzung bei

25°C/4 h in 20 proz. Ausbeute, während beim Wolfram-Komplex bei 40°C/24 h nur 5 - 7 % erzielt werden - wird vermutet, daß der entscheidende und geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion von der Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung abhängt. Anschließend reagiert $R_3P{=}C(SR)_2$ ($R = C_6H_5$) mit S_6 zu $R_3P{=}S$ und Diphenyltrithiocarbonat. Letzteres wird vom $(OC)_5M$-Rest unter Bildung der sehr stabilen Komplexe $(OC)_5MSC(SR)_2$ ($M = Cr, W$; $R = C_6H_5$) abgefangen.

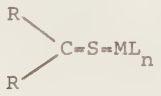
Auf chemische und physikalische Eigenschaften, ebenso wie auf spektroskopische Daten der $(OC)_5MSC(SR)_2$-Komplexe wird in Kap. III.1. "Komplexe von Derivaten der Thiokohlensäuren mit Carbonylsystemen von Metallen der VI. Nebengruppe" eingegangen.

III. Komplexe von Derivaten der Thiokohlensäuren mit Carbonylsystemen von Metallen der VI. Nebengruppe

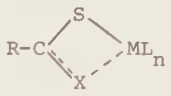
1. Präparative Untersuchungen

1.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Untersuchungen an Metallcarbonylsystemen mit über Schwefel gebundenen Organoschwefelderivaten sind recht zahlreich[96-99]. Auch Thiokohlensäureverbindungen, insbesondere solche die sich von Thioharnstoff und Thioacetamid ableiten, sind bekannt[100-102]. Dabei werden mehrere Bindungsarten vor allem Schwefel-Donor-Komplexe (I)[97,98,101-103] und Chelat-Komplexe (II)[96,99,100] diskutiert:



I



II

Nachdem bei der Reaktion von Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)-methylentriphenylphosphoran]-Komplexen von Chrom und Wolfram mit Cyclohexaschwefel recht stabile Komplexe des Diphenyltrithiocarbonats entstanden sind (vgl. Kap. II.3.) lag es nahe, weitere Verbindungen dieses Typs zu isolieren um die Natur der Metall-Schwefel-Kohlenstoff-Bindung eingehender zu studieren. Hierzu wurden die Komplexe mit Thiokohlensäuren-Derivaten[104] $(OC)_5MSC(X)Y$ (M = Cr(1), Mo(2) und W(3)) synthetisiert. Dem Einfluß von X und Y auf die Stabilität der Komplexe kommt dabei besondere Bedeutung zu. Als Liganden fanden deshalb Verwendung:

$S=C(SC_6H_5)_2$ $S=C(NHC_6H_5)_2$ $S=C(OC_6H_5)_2$ $S=C(SC_6H_5)Cl$

a b c d

$S=C(OC_6H_5)Cl$ $S=C(SC_6H_5)(NHC_6H_5)$ $S=C(OC_6H_5)(NHC_6H_5)$ $S=CCl_2$

e f g h

1.2. Allgemeine Darstellung der Komplexe $(OC)_5MSC(X)Y$ (1a-g bis 3a-g)

Monosubstitutionsderivate der Hexacarbonyle von Metallen der VI. Nebengruppe lassen sich im Prinzip nach drei Methoden darstellen:

a) Thermisch

Die stabilen Metall-Kohlenoxid-Bindungen der Hexacarbonyle lassen sich erst bei Temperaturen von 70 - 80°C (Mo) bzw. 130 - 150°C (Cr, W) spalten[105]. Bei derart hohen Reaktions-Temperaturen zersetzen sich indessen die meisten Metallcarbonylderivate, so auch die Komplexe 1a-g bis 3a-g.

b) Direkte photochemische Methode

Die gemeinsame Bestrahlung von Lösungen der betreffenden Hexacarbonyle und Ligand erlauben nur solche Monosubstitutionsderivate, welche gegen UV-Licht hinreichend beständig sind[106].

c) Indirekte photochemische Methode[107]

In einer vorgelagerten Reaktion werden photolytisch koordinativ ungesättigte $M(CO)_5$-Reste gebildet, die durch Lösungsmittelmoleküle mit Lewis-basischer Funktion[108] stabilisiert sind. In einer Dunkelreaktion substituieren die Ligandenmoleküle das Solvens. Dieses Verfahren erwies sich zur Darstellung der gewünschten Komplexe mit Derivaten der Thiokohlensäuren als erfolgreich.

Die gemäß c) in THF erhaltenen Komplexe $(OC)_5MTHF$ (M = Cr, Mo und W) setzt man zwischen -30 und +20°C im gleichen Solvens mit den Liganden a-g um:

$$(OC)_5MTHF + S{=}C\begin{matrix}X\\Y\end{matrix} \longrightarrow (OC)_5M\text{-}\underline{\underline{S}}\text{-}C\begin{matrix}X\\Y\end{matrix} + THF \quad (11)$$

Durch Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und nachfolgender säulenchromatographischer Reinigung oder durch Umkristallisieren bzw. Gefriertrocknung werden die Verbindungen in analysenreiner Form erhalten.

1.3. Eigenschaften und Besonderheiten der Komplexe 1a-g bis 3a-g

In Tabelle 6 sind einige charakteristische Eigenschaften wie Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte, Farbe und das Lösungsmittel geringster Polarität, in dem sich die Verbindungen noch leicht lösen, aufgeführt.

1.3.1. Pentacarbonyl(diphenyltrithiocarbonat)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram (1a-3a)

Die vergleichende Betrachtung der aus $(OC)_5MC[PR_3](SR)_2$ (M = Cr, W; R = C_6H_5) und Cyclohexaschwefel bzw. durch Reaktion von $(OC)_5MTHF$ mit a erhaltenen Komplexe 1a und 3a ergibt völlige Übereinstimmung in den chemischen und physikalischen Eigenschaften, ebenso wie in den spektroskopischen Daten.

1a-3a stellen orangerote kristalline Verbindungen dar, welche thermisch und gegen Luftsauerstoff ziemlich stabil sind und

sich in allen gängigen organischen Solventien lösen. Während 1a und 3a auch in Lösung relativ beständig sind, disproportioniert 2a sehr schnell in $Mo(CO)_6$, $S=C(SC_6H_5)_2$ und CO-ärmere Verbindungen und läßt sich deshalb nur bei sehr tiefen Temperaturen aufbewahren. Daraus ergibt sich die Stabilitätsreihenfolge Cr $\rangle$ W $\rangle\rangle$ Mo, welche entsprechend für die Komplexe 1b-g bis 3b-g gilt.

1.3.2. Pentacarbonyl(N,N'-diphenylthiourea)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram (1b-3b)

Bei 1b-3b handelt es sich um hellgelbe, kristalline und oxidationsempfindliche Verbindungen. Die thermische Beständigkeit und die Stabilität in Lösung ist mit den Komplexen 1a-3a vergleichbar. Aus dem Löslichkeitsverhalten ergibt sich eine wesentlich höhere Polarität im Vergleich zu 1a,c-3a,c.

2b ist wie andere Aryl- und Pentacarbonyl(diarylthiourea)-molybdän-Komplexe seit 1973 bekannt und wurde von S.C. Tripathi, S.C. Srivastava und R.D. Pandey[101] thermisch aus $Mo(CO)_6$ und $S=C(NHC_6H_5)_2$ dargestellt. 2b wird als grau bis schwarz und luftstabil beschrieben. Die IR-Spektren (Lsg./$CHCl_3$) zeigen im 5µ-Bereich vier Absorptionen (2055s(A_1), 1972sch(B_1), 1932st(E), 1900sch(A_1)).

Das hier beschriebene Verfahren zur Darstellung von $(OC)_5MoSC(NHC_6H_5)_2$ ist, wie eigene Versuche zeigten, nicht reproduzierbar. Die auf diese Weise isolierte Verbindung war zwar auch grau bis schwarz, wies jedoch im IR-Spektrum nur die Absorptionen des freien Liganden und $Mo(CO)_6$ auf.

Tab. 6: Einige Eigenschaften der Komplexe 1a-g bis 3a-g

Verbindung	Schmp.: (^{o}C)	Farbe	Löslichkeit
1a	108	orangerot	n-Hexan
2a	94-98	orangerot	n-Hexan
3a	110	orangerot	n-Hexan
1b	125-129	hellgelb	CCl_4
2b	105-110	hellgelb	CCl_4
3b	132-136	hellgelb	CCl_4
1c	94-98	gelb	n-Hexan
2c	---	gelb	n-Hexan
3c	110-114	hellgelb	n-Hexan
1d	56-60	dunkelrot	n-Hexan
1e	45-49	rostrot	n-Hexan
1f	94-98	orange	CCl_4
2f	86-92	braungelb	CCl_4
3f	106-111	orange	CCl_4
1g	97-103	gelb	n-Hexan
2g	---	gelbgrau	n-Hexan
3g	103-107	gelb	n-Hexan

1.3.3. Pentacarbonyl(O,O'-diphenylthiocarbonat)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram (1c-3c)

Die gelben Verbindungen 1c-3c sind oxidationsempfindlich und sowohl thermisch als auch in Lösung wesentlich labiler als 1a,b,3a,b. 2c ist am labilsten, läßt sich selbst bei tiefen Temperaturen nicht mehr isolieren und kann nur noch spektroskopisch identifiziert werden.

1.3.4. Pentacarbonyl[chlor(S-phenyl)thioformiat]- und Pentacarbonyl[chlor(O-phenyl)thioformiat]chrom(o)-Komplexe (1d und 1e)

Die Umsetzungen von $(OC)_5MTHF$ (M = Cr, Mo und W) mit d und e führen nur bei M = Cr zu isolierbaren Verbindungen; 2d,e und 3d,e sind nicht einmal spektroskopisch nachweisbar.

Die dunkel- bzw. rostroten Verbindungen 1d und 1e zersetzen sich schon bei Raumtemperatur merklich, sind sehr sauerstoffempfindlich und disproportionieren in Lösung recht schnell (1e > 1d). Ihre Synthese gelingt nur bei sehr tiefen Temperature

An der Cl-Funktion von 1d und 1e lassen sich Reaktionen durchführen. Setzt man 1d,e mit Anilin um, so bilden sich gemäß

$$(OC)_5CrSC(XR)Cl + 2\ NH_2R \longrightarrow (OC)_5CrSC(XR)(NHR) + [RNH_3]Cl$$

$R = C_6H_5$; X = O, S

die orangen bzw. gelben Derivate 1f und 1g. Hierüber wird in Kap. 1.3.5. berichtet.

Bei der Säulenchromatographie (Al_2O_3 bzw. Kieselgel) von 1d,e treten einige Besonderheiten auf. Während sich 1e unter Gasentwicklung in nicht identifizierbare Produkte zersetzt, entsteht aus 1d $(OC)_5CrSC(SR)_2$ (1a). Diese Umwandlung tritt auch ein - und kann IR-spektroskopisch verfolgt werden - wenn man zu einer Lösung von 1d wenig Al_2O_3 gibt. Parallel zu der Abnahme der Intensität der 5µ-Absorptionen von 1d erscheinen die entsprechenden Banden für 1a. Über den Mechanismus der Reaktion lassen sich keine Aussagen machen.

1.3.5. Pentacarbonyl(S,N-diphenyldithiourethan)- und Pentacarbonyl(O,N-diphenylthiourethan)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram (1f-g bis 3f-g)

Die orangen und gelben Thiourethan-Komplexe 1f-g bis 3f-g sind im Falle von 1f-3f sowohl thermisch als auch in Lösung recht stabil, während 1g und 3g in Lösung leicht disproportionieren. 2g ist nur noch spektroskopisch nachweisbar.

Die Komplexe 1f-g sind auf zwei Wegen zugänglich:

a) Durch Reaktion von g bzw. f mit $(OC)_5CrTHF$

b) Durch Reaktion von Anilin mit dem funktionellen Cl-Liganden von 1d bzw. 1e

Auch die Komplexe 1f-g lagern sich bei der Säulenchromatographie (Al_2O_3, Akt.III) in 1b um. Bekanntlich zersetzen sich monosubstituierte Thiourethane sowohl in der Hitze als auch unter dem Einfluß von Aminen zu Mercaptanen und Rhodanwasserstoff[109].

1.3.6. Stabilität der Komplexe $(OC)_5MSC(X)Y$ (1a-h bis 3a-h)

Betrachtet man die Reihe der synthetisierten Chrom-Verbindungen unter dem Gesichtspunkt der Stabilität und unter Berücksichtigung des Einflusses von X und Y, so gelangt man zu folgender Reihe abnehmender Stabilität:

$$1a \simeq 1b \simeq 1f > 1g > 1c > 1d > 1e \gg 1h$$

Die Umsetzung von $(OC)_5CrTHF$ mit Thiophosgen führt auch unter extremsten Bedingungen nicht zu $(OC)_5CrSCCl_2$ (1h), auch ein spektroskopischer Nachweis von 1h gelingt nicht eindeutig.

Die Komplexe 1a-h bis 3a-h zeigen das für Verbindungen mit Metall-Schwefel-Bindung typische Stabilitätsverhalten Cr > W >> Mo[110]. Diese Reihenfolge leitet sich hier auf sehr anschauliche Weise ab. Während für M = Cr mit Ausnahme von 1h die ganze Reihe der Komplexe zugänglich ist, kann beim Wolfram nur noch 3c, nicht mehr jedoch 3d und 3e nachgewiesen werden. Beim Molybdän ist die Grenze der Stabilität schon zwischen 2f und 2g erreicht.

2. Diskussion der spektroskopischen Daten

2.1. Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen 1a-g bis 3a-g zeigen ein einheitliches Fragmentierungsschema (vgl. Abbildung 4). Den monomeren Charakter von 1a-g und 3a erkennt man aus den Peaks für die Molekülionen. Bei den anderen Komplexen werden nur die Fragmentierungsreihen I und II mehr oder weniger vollständig beobachtet. Die Zerfallskaskade I besteht aus dem sukzessiven

CO-Abbau aus dem Molekül $[(CO)_5MSC(X)Y]^{+\cdot}$. Bei der Zerfallsreihe II wird zunächst der Ligand S=C(X)Y eliminiert, ausgehend von $[(OC)_5M]^{+\cdot}$ schließt sich dann eine schrittweise Abspaltung von CO an.

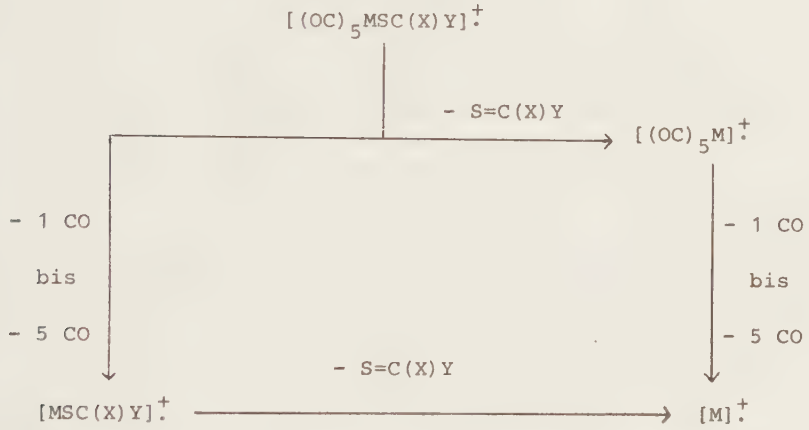


Abb. 4: Allgemeines Fragmentierungsschema für die Komplexe 1a-g bis 3a-g

2.2. IR-Spektren

Die in Lösung vermessenen IR-Spektren der Komplexe von Derivaten der Thiokohlensäuren $(OC)_5MSC(X)Y$ (1a-g bis 3a-g) sind im 5μ-Bereich durch drei (1a-3a und 1c-3c), vier (1d, 1e) bzw. fünf (1b-3b, 1f-3f und 1g-3g) Absorptionen gekennzeichnet (vgl. Tabelle 7).

In der Reihe 1a-1g erkennt man sehr deutlich den Übergang von C_{4v}- nach C_s-Symmetrie[111] (vgl. Abbildung 5 u. 6). Bei 1a und 1c wird die lokale C_{4v}-Symmetrie der $M(CO)_5$-Gruppierung, die

Abb. 5: IR-Spektren im 5µ-Bereich der Komplexe 1a und 1c-1e (Phase: Lsg./n-Hexan)

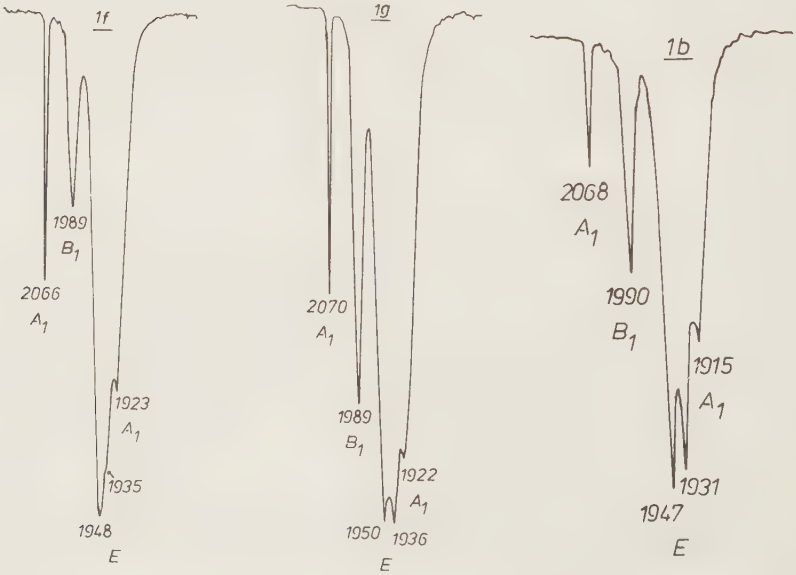


Abb. 6: IR-Spektren im 5µ-Bereich der Komplexe 1f, 1g und 1b (Phase: Lsg./CCl_4)

zu drei IR-aktiven C-O-Valenzschwingungen der Rassen $\Gamma = 2\ A_1 + E$ führt, von den recht symmetrischen Liganden a und c nicht beeinflußt. Die weniger symmetrisch gebauten Liganden d und e führen bei 1d und 1e zu einer deutlichen Verzerrung der C_{4v}-Symmetrie, was sich im Spektrum durch das Erscheinen der eigentlich IR-verbotenen B_1-Schwingung zu erkennen gibt. Bei 1b, 1f und 1g beobachtet man eine weitere Symmetrieerniedrigung, so daß die entartete Streckschwingung der vier äquatorialen CO-Gruppen in zwei intensive Absorptionen aufgespalten wird.

Das Auftreten der IR-verbotenen B_1-Schwingung, vor allem in den Molybdän-Komplexen, kann nicht immer mit Sicherheit auf eine Symmetrieerniedrigung zurückgeführt werden, da infolge der raschen Zersetzung der Komplexe in Lösung im gleichen Erwartungsbereich häufig die intensive Absorption der T_{1u}-Schwingung der Hexacarbonyle auftritt.

Die Absorption der Streckschwingung (A_1) der zum S=C(X)Y-Liganden trans-ständigen CO-Gruppe und die aus den Näherungsmethoden von Cotton und Kraihanzel[92] berechneten Kraftkonstanten gelten allgemein als empfindliche Sonde für die π-Acceptoreigenschaften der Liganden. Je kurzwelliger die A_1-Schwingung der zum S=C(X)Y-Liganden tansständigen CO-Gruppe absorbiert bzw. je größer die Kraftkonstante k_1 um so bessere π-Acceptoreigenschaften besitzt der Ligand (vgl. Tabelle 7). So ergibt sich für die Chrom-Komplexe 1a-g folgende Reihe deutlich steigender π-Acceptoreigenschaften:

$$b < g \simeq f < c < a < e < d$$

Tab. 7 : C-O-Valenzschwingungen der Komplexe 1a-g bis 3a-g (in cm^{-1}) mit den zugehörigen Cotton-Kraihanzel-Kraftkonstanten[92] (in mydn/A)

Verbindung	ν(C-O) (A_1)	ν(C-O) (B_1)	ν(C-O) (E)	ν(C-O) (A_1)	k_1	k_2	k_i	Lsm.
1a[1]	2064m		1954sst	1936m-st	15,29	15,96	0,27	n-Hexan
1a[2]	2065m		1954sst	1936m-st	-	-	-	n-Hexan
2a	2072m		1959sst	1936st	15,29	16,06	0,28	n-Hexan
3a	2070m		1950sst	1933st	15,26	15,95	0,30	n-Hexan
1c	2068s-m		1951sst	1931m	15,22	15,95	0,29	n-Hexan
2c	2076s		1954sst	1929m-st	15,21	16,04	0,30	n-Hexan
3c	2076s		1946sst	1927m-st	15,18	15,93	0,32	n-Hexan
1d	2070st	1991m	1961sst	1951sst	15,53	16,07	0,27	n-Hexan
1e	2076m	1980st 1991[3]	1961sst	1947sst	15,48	16,10	0,28	n-Hexan
1b	2068m	1990st	1947sst 1931sst	1915st	14,99	15,82	0,32	CCl_4
2b	2076m	1991m	1952sst 1938sst	1917st	15,02	15,93	0,33	CCl_4
3b	2073m	1985m	1943sst 1930sst	1912st	14,95	15,82	0,34	CCl_4

Verbindung	ν(C-O) (A_1)	ν(C-O) (B_1)	ν(C-O) (E)	ν(C-O) (A_1)	k_1	k_2	k_i	Lsm.
1f	2066m-st	1989m	1948sst 1935sch	1923st	15,10	15,86	0,30	CCl_4
2f	2075m	1990m	1954sst 1945sch	1923st	15,10	15,97	0,31	CCl_4
3f	2073m-st	1990m	1945sst 1935sch	1919st	15,06	15,85	0,33	CCl_4
1g	2070m-st	1989st	1950sst 1936sst	1922st	15,10	15,87	0,31	CCl_4
2g	2077m	1990sst[3]	1956sst 1941sst	1923st	15,11	15,97	0,32	CCl_4
3g	2076m	1992m	1947sst 1934sst	1920st	15,08	15,87	0,33	CCl_4

1) dargestellt nach Gl. (11)

2) dargestellt nach Gl. (10)

3) T_{1u} von $M(CO)_6$

Nachdem die σ-Donor- und π-Acceptoreigenschaften von an ein Metall gebundenen Liganden stark von den im Liganden vorhandenen Heteroatomen mit freien Elektronenpaaren abhängen, läßt sich die hier festgestellte Zunahme des π-Acceptorcharakters auf die unterschiedlichen Heteroatome in den Liganden zurückführen. Damit ergibt sich folgende Reihe mit zunehmenden π-Acceptoreigenschaften:

$$N < O < S < Cl$$

Ein Vergleich dieser mit einer entsprechenden von E.O. Fischer[16,112] für Carben-Komplexe des Typs $(OC)_5CrCXY$ aufgestellten Reihe ergibt völlige Übereinstimmung bezüglich der Atome N, O, S und Cl.

Um die postulierte Metall-Schwefel-Kohlenstoff-Bindung zu belegen, soll im weiteren Verlauf der Diskussion der IR-Spektren näher auf die Liganden, ihre Normalschwingungen und die durch die Komplexbildung hervorgerufenen Frequenzverschiebungen eingegangen werden.

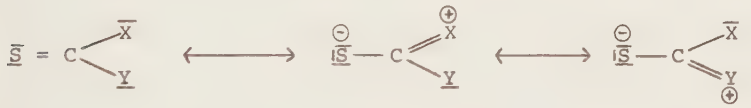
Nach eingehenden IR- Untersuchungen von C.N.R. Rao et al.[113] unterteilt man Thiocarbonyl-Derivate zweckmäßigerweise in zwei Gruppen:

I. Verbindungen, in denen die Thiocarbonyl-Gruppe an die Atome C, S, O und Cl gebunden ist

II. Verbindungen, in denen die Thiocarbonyl-Gruppe an ein oder zwei Stickstoffatome gebunden ist

Diese Unterteilung erscheint notwendig, da sich die beobachteten Absorptionsbanden nur bei Liganden der Gruppe I eindeutig einer bestimmten Schwingung zuordnen lassen, während dies bei Verbindungen der zweiten Gruppe aufgrund von Interkombinationen und starken Kopplungen nicht mehr gelingt.

Zunächst werden die zur Gruppe I gehörenden Liganden a, c, d, e und ihre Komplexe eingehender untersucht. In den freien Liganden liegen folgende Grenzstrukturen vor:



(A) (B) (C)

Das Gewicht der einzelnen Formen wird weitgehend von der Elektronegativität und den induktiven Effekten der Atome X und Y bestimmt. Untersuchungen von Rao et al.[113] ergaben jedoch, daß zwischen ν(C=S) und der Elektronegativität bzw. dem induktiven Effekt der direkt an die Thiocarbonylgruppe gebundenen Atome, nicht wie bei den Carbonyl-Verbindungen[114] eine einfache Beziehung besteht.

Die Systeme S=C(X)Y führen zu je drei Valenz- und Deformationsschwingungen. Die Bezeichnungen der Valenzschwingungen sind für X = Y bzw. [X ≠ Y] wie folgt:

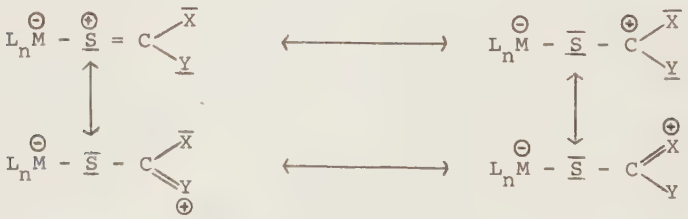
ν(C=S)-	[ν(C=S)]-Streckschwingung
$\nu_{as}(CX_2)$-	[ν(C-X)]-Streckschwingung
$\nu_{s}(CX_2)$-	[ν(C-Y)]-Streckschwingung

Die im Erwartungsbereich von 500 - 1050 cm^{-1} auftretenden

$\nu_s(CX_2)$ bzw. ν(C-Y) erscheinen oft mit nur mittlerer bis geringer Intensität, was eine Festlegung erschwert. Die für die Liganden a, c, d und e getroffenen Zuordnungen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Die IR-Spektren von 1a, 1c-e, 2a, 3a und 3c bestätigen das Vorliegen von M-S-C-Bindungen (vgl. Tabelle 8). Diese führen zu einer Frequenzerniedrigung von ν(C=S), entsprechend einer geringeren Ordnung der C=S-Bindung und zu einer Frequenzerhöhung von $\nu_{as}(CX_2)$ bzw. ν(C-X), entsprechend einer erhöhten Ordnung der C-X-Bindung. Der Einfluß der Komplexbildung auf die dritte Valenzschwingung ist nicht ohne weiteres abschätzbar. Bemerkenswerterweise besteht zwischen ν(C=S) und $\nu_{as}(CX_2)$ bzw. ν(C-X) ein enger Zusammenhang. Je größer die Frequenzerniedrigung von ν(C=S), um so mehr wird $\nu_{as}(CX_2)$ bzw. ν(C-X) nach höheren Wellenzahlen verschoben; dies gilt sowohl innerhalb der Reihe eines Metalls mit verschiedenen Liganden, als auch in der Reihe Chrom, Molybdän, Wolfram bei gleichem Liganden.

Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den folgenden Grenzstrukturen:



In einer abschließenden Betrachtung soll nun auf die zu Gruppe II gehörenden Liganden b, f, g und die entsprechenden Komplexe eingegangen werden. Ebenso wie die Liganden a und

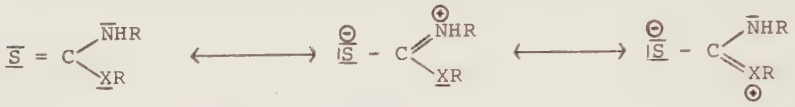
Tab. 8: Einige charakteristische IR-Banden (in cm^{-1}) der zu Gruppe I gehörenden Liganden a und c-e, sowie ihrer Komplexe 1a, 1c-e, 2a, 3a und 3c

Verbindung	ν(C=S)	$\nu_{as}(CX_2)$ ν(C-X)	$\nu_{s}(CX_2)$ ν(C-Cl)	Phase
a	1048sst	863sst	521s-m	fest/KBr
1a[1]	1035m	888s	-	fest/KBr
	-	-	521s	Nujol-Susp.
1a[2]	1039m	890s	525ss	fest/KBr
2a	1015m	890s	-	fest/KBr
	-	-	521s	Nujol-Susp.
3a	1010m	902s	-	fest/KBr
	-	-	523ss	Nujol-Susp.
c	1285sst	1252sst	-	fest/KBr
	-	-	1045m	Lsg./$CHCl_3$
1c	1272sst	1272sst	1050ss	fest/KBr
3c	1275st	1275st	1055ss	fest/KBr
d	1118sst	842m	770sst	Film
1d	1052m	894m	750m	fest/KBr
e	1250sst	1018st	745m	Film
	1260sst	1021st	735s	Lsg./$CHCl_3$
1e	1248st	1058m	750sch	fest/KBr

1) dargestellt nach Gl. (11)

2) dargestellt nach Gl. (10)

c-e liegen auch diese in mehreren Grenzstrukturen vor:



X = O, NH, S; R = C_6H_5

Eine Beteiligung der Thiol-Form HS-C(NR)(XR) wird nach Untersuchungen von Chibisov und Pentin[115] ausgeschlossen.

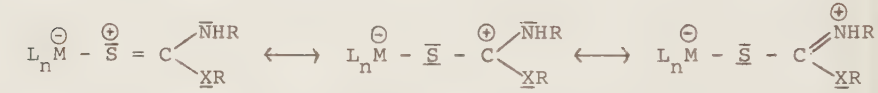
Die IR-spektroskopische Charakterisierung der Gruppe II-Liganden erweist sich als recht schwierig (vgl. Tabelle 9). Eindeutig läßt sich nur die NH-Valenzschwingung zuordnen; sie erscheint im IR-Spektrum (Phase: fest/KBr) infolge starker Wasserstoffbrückenbindungen bei wesentlich niedrigerer Frequenz (3100 - 3250 cm^{-1}) als in Lösung ($CHCl_3$) (3420 - 3300 cm^{-1}). Neben dieser und anderen Absorptionen treten meist noch drei sehr charakteristische Banden mit starker Intensität auf. Nach Untersuchungen von Rao et al.[113] sind sie auf NH-Deformations-, C=S-Streck- und C-N- bzw. C-X-Valenzschwingungen zurückzuführen. Infolge starker Kopplungen ist es jedoch unmöglich die einzelnen Absorptionen auch einzelnen definierten Schwingungen zuzuordnen. Zweckmäßigerweise führt man deshalb die Bezeichnung "Thioamid I-, -II- und -III-Banden" ein, welche die Schwingungen des (H)N-C=S-Gerüstes umfassen. Diese "Thioamid-Banden" erscheinen allgemein im Bereich von 1395 - 1570 cm^{-1} ("Thioamid I"), 1260 - 1420 cm^{-1} ("Thioamid II") und 940 - 1140 cm^{-1} ("Thioamid III")[116].

Da es nicht gelingt die Banden einzelnen Schwingungen zuzuordnen, lassen sich auch kaum verbindliche Vorhersagen bezüglich einer Frequenzänderung von ν(C=S) infolge Komplex-

ab. 9: Einige charakteristische IR-Banden (in cm^{-1}) der zu Gruppe II gehörenden Liganden b, f und g, sowie ihrer Komplexe 1-3 ("Thioamid-Banden" entsprechen "Thio")

erbindungen	ν(N-H)	"Thio I"	"Thio II"	"Thio III"	Phase
b	3215 sst	1555sst 1535sst	1348sst	768m	fest/KBr
	3405m 3375m	-	-	-	Lsg./$CHCl_3$
1b	3390m 3345m	1468m 1531st	1369s 1345s	730s	fest/KBr
2b	3370s 3350m	1470m 1530st	1368s 1345s	731s-m	fest/KBr
3b	3355m 3345m	1470s-m 1532st	1372s	729s	fest/KBr
f	3105m	1508st 1498sst	1325st	1034st-sst 1020sst	fest/KBr
	3350st	-	-	-	Lsg./$CHCl_3$
1f	3315m	1499m 1480m 1474m	1355m	1005s 995m	fest/KBr
2f	3318m	1498m 1480m 1472m	1354m	1005s 994m	fest/KBr
3f	3302m	1498m 1480m 1473m	1355m	1005s 995m	fest/KBr
g	3250m	1552sst	1395sst	1199sst 1175sst 1149sst	fest/KBr
	3410m 3390m	-	-	-	Lsg./$CHCl_3$
1g	3385s-m	1502m-st	1370s-m	1195m 1172m 1155m	fest/KBr
3g	3355s 3295s-m	1510m	1392m 1383m	1200m 1175s 1155s	fest/KBr

bildung über das Thiocarbonyl-Schwefelatom treffen. Aus den auftretenden Frequenzverschiebungen (vgl. Tabelle 9) kann nur qualitativ abgeschätzt werden, daß "Thioamid I" hauptsächlich C=S-Charakter zukommt, was sich durch Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zu erkennen gibt. Dem gegenüber scheint "Thioamid II" mehr C-N-Charakter zu besitzen, da bei der Komplexbildung als Folge zunehmender C-N-Bindungsordnung eine Frequenzerhöhung eintritt. Einen weiteren Hinweis für das Vorliegen einer Metall-Schwefel-Kohlenstoff-Bindung gemäß der Grenzstrukturen



erhält man aus den N-H-Valenzschwingungen. Die nahezu konstante Lage von ν(N-H) vom Ligand zum Komplex (vgl. Tabelle 9) weist eindeutig auf eine M-S-C-Bindung hin und schließt M-N-C-Bindungen aus, da hierbei eine Frequenzerniedrigung der N-H-Absorption um ca. 300 cm^{-1} zu erwarten wäre[110].

2.3. ^{13}C-PFT-NMR-Spektren

Die Verbindungen 1a-g bis 3a-g wurden auch ^{13}C-NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$-Lösung gegen TMS als internem Standard vermessen. Chemische Verschiebungen δ(ppm), die bei tieferem Feld als TMS erscheinen sind mit positivem Vorzeichen angegeben. Die Relaxationszeit T_1 für quartäre und Metallcarbonyl-C-Atome wurde durch Zusatz von Tris(acetylacetonat)chrom(III) beschleunigt[117].

Die protonenentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektren der Komplexe 1a-g bis 3a-g (Abbildung 7 gibt die Spektren von 1d-e und 3a-b wieder) zeigen bei relativ tiefem Feld (175 - 230 ppm) drei Absorptionen, deren relative Intensitäten sich wie 1 : 1 : 4 verhalten. Manchmal tritt infolge geringer CO-Disproportionierung der Komplexe in $M(CO)_6$ und kohlenoxidärmere Verbindungen (M = Cr, Mo und W) noch ein Resonanzsignal für die Hexacarbonyle mit wechselnder Intensität auf, welches sich jedoch wegen seiner konstanten Lage (Lsg./$CDCl_3$ - Cr: 211,3 ppm; Mo: 200,8 ppm; W: 191,4 ppm)[118,120]

Tab. 10: Chemische Verschiebungen δ(ppm) in den ^{13}C-NMR-Spektren der Komplexe 1a-g bis 3a-g (Lsg./$CDCl_3$; int. Standard TMS; Genauigkeit $\pm$ 0,1 ppm)

Ligand	Cr = 1		Mo = 2		W = 3	
	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis
CO	211.3		200.8		191.4	
a	223.7	214.9	213.8	204.3	202.0	197.1
b	222.8	215.9	212.5	204.8	200.8	197.4
c	223.0	215.4	-	-	201.4	197.5
d	223.1	213.8	-	-	-	-
e	222.3	214.0	-	-	-	-
f	222.9	215.5	212.7	204.6	201.1	197.3
g	222.1	215.5	-	-	200.1	196.9

leicht zuordnen läßt. Die drei erwähnten Signale sind auf das Thiocarbonyl-C-Atom, die trans-ständige CO-Gruppe und auf die vier cis-ständigen äquatorialen CO-Gruppen zurückzuführen, wes-

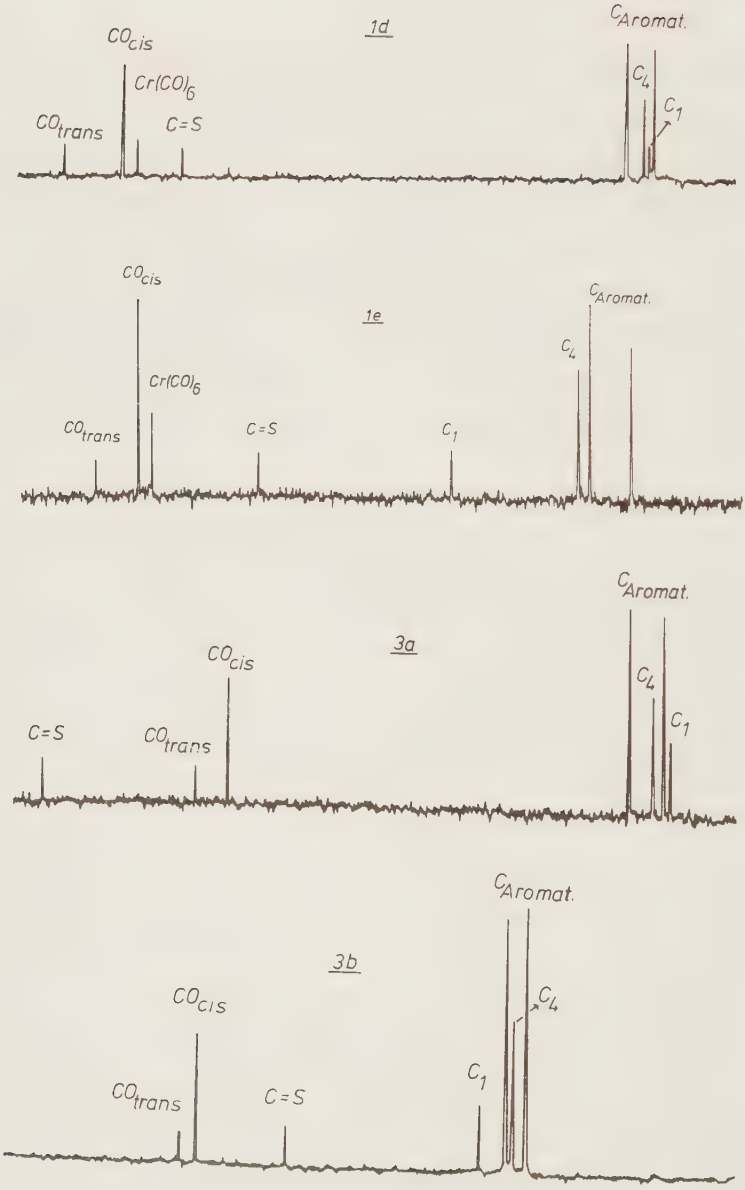


Abb. 7: ^{13}C-$\{^1H\}$-PFT-NMR-Spektren der Komplexe 1d-e und 3a-b (Lsg./$CDCl_3$; int. Standard TMS)

halb letzteres mit vierfacher Intensität auftritt und damit seine Zuordnung sehr erleichtert. Die ^{13}C-chemische Verschiebung für das Thiocarbonyl-C-Atom ist stark von den daran gebundenen Resten X und Y abhängig[119], während das Resonanzsignal der trans-ständigen CO-Gruppe innerhalb der Komplexreihe eines Metalles relativ lagekonstant ist. Da außerdem das Signal der trans-ständigen Carbonylgruppe immer bei tieferem Feld erscheint als das der cis-ständigen[120], kann auch die Zuordnung für CO_{trans} und $^{13}C{=}S$ eindeutig getroffen werden (vgl. Tabelle 10).

In Tabelle 10 sind die chemischen Verschiebungen in den ^{13}C-NMR-Spektren der cis- und trans-ständigen Carbonylgruppen in Abhängigkeit vom Metall (M = Cr, Mo und W) und vom Liganden (a-g) aufgeführt. Hierbei fallen vor allem drei Punkte auf:

1) $\delta(CO)$ nimmt zu, d.h. es tritt eine Tieffeldverschiebung auf, wenn CO durch einen Liganden (a-g) ersetzt wird
2) $\delta(CO)_{trans} > \delta(CO)_{cis}$
3) Beim Wechsel des Metalls innerhalb einer Nebengruppe (z.B. 1a-3a) treten bei den chemischen Verschiebungen konstante Differenzen auf. Der Ersatz von Chrom durch Molybdän bzw. Wolfram ergibt eine Hochfeldverschiebung in der Größenordnung von 10,5 bzw. 20,0 ppm, was einer stärkeren Abschirmung der Carbonyl-C-Atome beim Übergang vom leichteren zum schwereren Metall entspricht.

Diese Befunde stehen im Einklang mit von Bodner[120] und Gansow et al.[121] gefundenen Untersuchungsergebnissen.

Chemische Verschiebungen in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie werden überwiegend vom "Paramagnetischen Beitrag" beeinflußt, der sich aus der Pople-Gleichung[122] ergibt. Nach Gansow et al.[123] wird dieser "Paramagnetische Beitrag" zur Abschirmungskonstanten bei Metallcarbonylsystemen hauptsächlich vom Ausmaß der Metall ⟶ Carbonyl-π-Rückbindung bestimmt. Daraus ergibt sich eine Beziehung zwischen den ^{13}C-chemischen Verschiebungen δ der Carbonylgruppen und den Schwingungsfrequenzen dieser CO-Liganden bzw. der nach Cotton und Kraihanzel[92] berechneten Kraftkonstanten k_1 und k_2 (vgl. Tabelle 7). Bodner[120] und auch Gansow[121] fanden eine lineare Beziehung für $\delta(CO)_{cis}$ gegen k_2, während eine solche zwischen $\delta(CO)_{trans}$ und k_1 nicht vorhanden und wenn doch, dann rein zufällig ist. Dieses Ergebnis läßt sich mit den in Tabelle 7 und 10 aufgeführten Daten gut bestätigen.

In den Komplexen des Typs $(OC)_5ML$ bestehen Beziehungen der Kraftkonstanten k_1 und k_2 zum σ-Donor/π-Acceptorverhältnis des Liganden L und von k_2 zur ^{13}C-chemischen Verschiebung $\delta(CO)_{cis}$, welche ihrerseits von der M-CO- und diese wiederum von der Metall-Ligand-π-Rückbindung abhängt. Nachdem $\delta(CO)_{cis}$ von $(OC)_5ML$-Derivaten mit zunehmenden π-Acceptoreigenschaften des Liganden L nach höherem Feld, d.h. nach kleineren ppm-Werten verschoben wird[120], erhält man für die Komplexe 1a-g folgende Reihe zunehmender π-Acceptoreigenschaften:

$$\underline{b} < \underline{f} \simeq \underline{g} < \underline{c} < \underline{a} < \underline{e} < \underline{d}$$

Sie steht in völliger Übereinstimmung mit einer entsprechenden aus den IR-Daten. Analog zur Interpretation der IR-Spektren kann diese Änderung in den π-Acceptoreigenschaften der Liganden

Tab. 11: Chemische Verschiebungen δ(ppm) in den ^{13}C-NMR-Spektren der Liganden a-g und ihrer Komplexe 1a-g bis 3a-g (Lsg. / $CDCl_3$; int. Standard TMS; Genauigkeit ± 0,2 ppm)

Verbindung	δ(C=S)	δ(C_1)	δ(C_4)	δ($C_{Aromat.}$)
a	224.4	130.7	130.7	135.5/129.5
1a	226.9	129.3	131.6	135.6/130.2
2a	227.0	129.2	131.6	135.5/130.2
3a	226.0	129.2	131.7	135.4/130.2
b	180.2	137.4	127.1	129.7/125.4
1b	179.0	136.0	128.6	130.2/125.9
2b	178.6	136.0	128.5	130.2/125.9
3b	177.8	135.9	128.8	130.2/126.0
c	194.8	153.7	126.9	129.7/121.9
1c	194.2	152.7	127.8	130.2/120.6
3c	193.4	152.8	128.1	130.3/120.6
d	197.2	137.4	131.3	134.6/130.0
1d	204.4	131.2	131.9	134.7/130.4
e	185.8	154.8	127.4	130.0/121.2
1e	191.1	154.4	128.1	130.4/120.4
f	194.8	138.3/136.0/130.7/129.7/129/2 127.3/123.7		
1f	199.4	137.0/136.0/131.9/130.6/130.0/ 129.5/128.6/124.8		
3f	198.8	137.1/136.3/132.0/130.7/129.9/ 129.1/125.1		
g	187.9	153.4 137.3		129.3/126.5 126.1/122.8

Fortsetzung Tabelle 11:

Verbindung	δ(C=S)	$\delta(C_1)$	$\delta(C_4)$	$\delta(C_{Aromat.})$
1g	188.4	153.4	130.4/127.6/122.3/122.1	
		135.9		
3g	187.3	153.3	130.1/129.9/128.0/127.7	
		135.9		122.4/122.0

a-g auf die verschiedenen Heteroatome zurückgeführt werden. Damit ergibt sich eine Reihe

$$N < O < S < Cl$$

mit abnehmender ^{13}C-chemischer Verschiebung $\delta(CO)_{cis}$ bzw. zunehmender π-Acceptoreigenschaften.

In Analogie zu Untersuchungen von Randall und Mitarbeiter[58,124], E.O. Fischer et al.[16] und anderen Autoren[125] an den Carben-Komplexen des Typs $(OC)_5MCXY$, läßt sich bei der Betrachtung der Komplexe 1a-g bis 3a-g und der Liganden a-g bezüglich δ(C=S) feststellen, daß diese Verschiebungen sehr stark substituentenabhängig sind (vgl. Tabelle 11). Eine Zunahme der π-Elektronendichte durch die Heteroatome X und Y führt zu einer Hochfeldverschiebung des ^{13}C=S-Signals. Die Fähigkeit π-Elektronendichte zu übertragen nimmt, wenn N, O und S an Phenylringe gebunden sind, bei den Carben-Komplexen in der Reihe

$$N > O > S$$

ab; dies gilt auch für die Liganden a-g und die Komplexe 1a-g und 3a-g und resultiert aus einer Tieffeldverschiebung von δ(C=S

beim Übergang von N über O nach S entsprechend einer geringeren elektronischen Abschirmung (vgl. Tabelle 11).

Durch die Komplexbildung erfährt das zu C=S gehörende Signal in Abhängigkeit von der Fähigkeit von X und Y π-Elektronendichte zu übertragen eine Hoch- (N > O) oder Tieffeldverschiebung (S > O) (vgl. Tabelle 11). Die chemische Verschiebung des ^{13}C-Signals der C=S-Gruppe ist abhängig vom Metall. Beim Übergang vom Cr → Mo → W tritt eine Hochfeldverschiebung (Cr → W :≈1,0 ppm) auf. Einen infolge der direkten M-C-Bindung jedoch wesentlich größeren Effekt beobachtet man auch beim ^{13}C-Signal der Hexacarbonyle (vgl. Tabelle 10).

Der Einfluß der Komplexbildung auf die chemischen Verschiebungen der Phenyl-C-Atome ist gering und scheint in erster Näherung metallunabhängig zu sein. Das Signal von C_1 erfährt eine Hochfeld-, dasjenige von C_4 dagegen eine Tieffeldverschiebung.

Im folgenden werden noch einige Erläuterungen zu Tabelle 11 gegeben. Die Numerierung der C-Atome erfolgt ausgehend vom substituierten C-Atom. Für die Liganden a-e und ihre Komplexe 1a-e, 2a-b und 3a-c wurden die chemischen Verschiebungen für die Atome C_1 und C_4 explizit zugeordnet, während auf eine getrennte Zuordnung für $C_{2/6}$ und $C_{3/5}$ verzichtet wurde. Die chemischen Verschiebungen von letzteren werden unter der zusammenfassenden Bezeichnung $\delta(C_{Aromat.})$ aufgeführt. Bei f und seinen Komplexen 1f und 3f wurde auch $\delta(C_4)$ in $\delta(C_{Aromat.})$ übernommen, bei g und seinen Komplexen 1g und 3g war die Zuordnung der chemischen Verschiebungen für die beiden C_1-Atome nicht mehr mit Sicherheit möglich, so daß es angebracht

erschien alle chemischen Verschiebungen der Phenyl-C-Atome unter $\delta(C_{Aromat.})$ zusammenzufassen.

2.4. Elektronenspektren

Quantitative Untersuchungen der UV-S-Absorptionen von Thiocarbonylverbindungen wurden von J. Fabian, H. Viola und R. Mayer[126] durchgeführt. Unter anderen wurden dabei die Ligandensysteme a-g, speziell der n - π*- und der π - π*-Übergang untersucht. In der Reihe $N \simeq O > S \simeq Cl$ wirken sich dabei die Heteroatomsubstituenten mit freien Elektronenpaaren hypsochrom verschiebend auf die Thiocarbonylvorbande aus. Eigene qualitative Untersuchungen an den Liganden a-g bestätigen dieses Ergebnis.

Die Elektronenspektren der Komplexe von Derivaten der Thiokohlensäuren (1a-g bis 3a-g), welche dunkelrote bis hellgelbe Verbindungen darstellen, wurden in $CHCl_3$ aufgenommen. Sie sind charakterisiert durch zwei Banden im Bereich von 19000 - 30000 cm^{-1} und sehr intensive Absorptionen oberhalb 31000 cm^{-1}. Von den zwei Banden ist die eine recht intensiv und stark substituentenabhängig (Bande I), während die andere (Bande II) wenig intensiv und oft nur als Schulter auftritt; sie ist außerdem bei Komplexen des gleichen Metalls nahezu lagekonstant (innerhalb $\sim$1000 cm^{-1}). Der Anstieg, bei ungefähr 31000 cm^{-1}, zu sehr intensiven Absorptionen (Bande III) ist nur selten noch aufzulösen.

Tabelle 12 zeigt die Bandenlagen in den Elektronenspektren der Komplexe 1a-g, 2a,b und 3a,b,g,f in cm^{-1}. In der Reihe Chrom

⟶ Wolfram erkennt man eine schwache hypsochrome Verschiebung, mit Ausnahme bei den Verbindungen 1b und 3b, wo der umgekehrte Effekt auftritt. Beim Betrachten der Chrom-Verbindungen ergibt sich aus der Lage der substituentenabhängigen Bande I eine zu-

Tabelle 12: Elektronenspektren der Komplexe 1a-g, 2a,b und 3a,b,g,f in $CHCl_3$ (in cm^{-1})

Verbindung	Bande I	Bande II	Bande III
1a	20490	25250	34010
2a	21645	26950	33000
3a	21320	27170	34600
1b	(31450)	25445	31450
2b	28900	26180	32050
3b	27780	24690	31050
1c	26320	25510	-
1d	19230	25840	32570
1e	21600	24700	-
1f	25710	25000	-
3f	26180	verdeckt	-
1g	28570	25250	-
3g	29240	verdeckt	33000

nehmend hypsochrome Verschiebung, welche auf die Heteroatome mit freien Elektronenpaaren zurückgeführt werden kann[16], in der Reihe

$$Cl < S < O < N$$

Aufgrund der Lage, der Substituentenabhängigkeit, sowie der Intensität wird, in Anlehnung an Untersuchungen bei den Carben-

Komplexen[16,127], die Bande I einem erlaubten Charge-transfer-Übergang zugeordnet; es wird angenommen, daß es sich dabei um eine π-π^*-Elektronenüberführung vom Zentralatom in den Liganden handelt.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktionen wurden wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Komplexe unter Schutzgasatmosphäre (N_2) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren N_2-gesättigt und durch Trocknung mit Natrium und Lithiumaluminiumhydrid wasserfrei. Die Bestrahlung der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram erfolgte mit einer Hg-Tauchlampe "TQ 150, Original HANAU" in den üblichen thermostatisierbaren Bestrahlungsapparaturen, versehen mit Stickstoffansatz und Frittenboden.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Hexacarbonyle wurden nach bekannten Hochdrucksyntheseverfahren dargestellt und vor der Verwendung durch Sublimation gereinigt.

Das Ylid Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran[81] wurde durch Reaktion von Diphenyltrithiocarbonat[128], welches aus Thiophosgen, Thiophenol und Natronlauge gewonnen wird, mit Phenyl-

lithium zu Tris(phenylmercapto)methyllithium und anschließender Umsetzung mit Triphenylphosphin erhalten.

Die Darstellung von Cyclohexaschwefel[129] erfolgte aus Natriumthiosulfat und konzentrierter Salzsäure.

Die Liganden a-g sind aus Thiophosgen, Thiophenol, Phenol und Anilin zugänglich. [$S=C(SR)_2$[128], $S=C(NHR)_2$[130], $S=C(OR)_2$[131], $S=C(SR)Cl$[132], $S=C(OR)Cl$[133], $S=C(SR)(NHR)$[134] und $S=C(OR)(NHR)$[135]; $R = C_6H_5$].

3. Bemerkungen zu den Analysen

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffwerte wurden mikroelementaranalytisch mit Anlagen der Firma PERKIN-ELMER, Modell 240, bzw. der Firma CARLO-ERBA, Modell 1104 ermittelt.

Der Schwefelgehalt wurde bestimmt, indem die Verbindungen nach Schöninger[136] aufgeschlossen und das Sulfat mit Bariumperchlorat gegen Thorin titriert wurde[137].

Die Chlorbestimmungen wurden durch Titration mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon durchgeführt[138].

Zur Bestimmung der Metallwerte wurden die Substanzen nach Wurtzschmitt[139] mit Na_2O_2 und Äthylenglykol aufgeschlossen. Chrom wurde jodometrisch, Molybdän durch Fällung als Oxinat und Wolfram gravimetrisch als Hg_2WO_4 bestimmt.

4. Bemerkungen zu den Messungen

Die IR-Spektren wurden mit einem BECKMAN IR 12 Doppelstrahl-Gitter-Spektralphotometer erhalten.

Die ^{31}P-PFT-NMR-Spektren wurden mit einem Multikern-NMR-Spektrometer der Firma BRUKER, Modell HFX-90 bei einer Frequenz von 36,431 MHz gegen 85 proz. H_3PO_4/D_2O als externen Standard aufgenommen.

Zur Aufnahme der ^{13}C-PFT-NMR-Spektren dienten die Multikern-

NMR-Spektrometer der Firma BRUKER, Modell HFX-90 bzw. WP-60 mit den Frequenzen 22,628 MHz bzw. 15,000 MHz; es wurde in $CDCl_3$ gegen TMS als internem Standard gemessen.
Die UV-Spektren wurden mit einem BECKMAN ACTA M VII Spektralphotometer aufgenommen.
Zur Aufnahme der Massenspektren wurde das Spektrometer MS 9 AEI SCIENTIFIC APPARATUS verwendet.
Die Molekülmassen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma KNAUER bestimmt.

I. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pentacarbonyl-[bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran]chrom(o)- bzw. -wolfram(o)-Komplexe

Etwa 5 mmol $M(CO)_6$ (M = Cr, W) werden in 120 ml THF gelöst und 4,5 h (M = Cr) bzw. 6 h (M = W) bei -10° mit einer Hg-Tauchlampe bestrahlt. Die orangegelbe (M = Cr) bzw. gelbe (M = W) Lösung von $(OC)_5$MTHF wird zu einer Lösung von 5 mmol Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran in 20 ml THF gegeben. Danach rührt man 1 h bei Raumtemperatur und entfernt anschließend das Lösungsmittel. Chromatographie in Benzol (Al_2O_3-Säule, Akt. II) ergibt ein gelbes Eluat, welches unter vermindertem Druck eingeengt und mit viel Petrolether (Sdb. 30-50°C) versetzt wird. Bei -35°C entstehen goldgelbe (M = Cr) bzw. braungelbe (M = W) Kristalle, die nach Isolierung im Vakuum getrocknet werden (40°C, 7-8 h).

1. Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran]-chrom(o)

Einwaage: 1100 mg (5 mmol) $Cr(CO)_6$ und 2460 mg (5 mmol)

$(C_6H_5)_3P=C(SC_6H_5)_2$

Goldgelbe, würfelförmige Kristalle vom Schmp. 118°C, Ausbeute: 2380 mg (69,6%)

$C_{36}H_{25}CrO_5PS_2$ (684,7)

Ber. C 63,15 H 3,68 Cr 7,59 S 9,37

Gef. C 62,81 H 3,49 Cr 7,22 S 9,08

Mol.-Masse 693 (osmometr. in Benzol)

2. Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran]-wolfram(o)

Einwaage: 1760 mg (5 mmol) $W(CO)_6$ und 2460 mg (5 mmol)

$(C_6H_5)_3P=C(SC_6H_5)_2$

Braungelbe, würfelförmige Kristalle vom Schmp. 120°C, Ausbeute: 2110 mg (51,7%)

$C_{36}H_{25}O_5PS_2W$ (816,5)

Ber. C 52,95 H 3,09 S 7,85

Gef. C 52,70 H 3,11 S 7,24

Mol.-Masse 947 (osmometr. in Benzol)

II. Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran]chrom(o)- bzw. -wolfram(o)-Komplexe mit Cyclohexaschwefel

Etwa 2 mmol Pentacarbonyl[bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran]chrom(o) bzw. -wolfram(o) werden mit 128 mg (0,67 mmol) Cyclohexaschwefel in 30 ml Benzol bei 25°C/4 h (M = Cr) bzw. 40°C/24 h (M = W) gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 50 ml Petrolether versetzt, von Unlöslichem abfiltriert (D3) und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Durch Säulenchromatographie

an einer Al_2O_3-Säule (Akt.III) in Benzol/Petrolether (Verhältnis 3:2) erhält man ein rotes Eluat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Petrolether aufgenommen und zum Auskristallisieren auf -35°C gekühlt.

1. Pentacarbonyl(diphenyltrithiocarbonat)chrom(o)

Einwaage: 1370 mg (2 mmol) $(OC)_5CrC[PR_3](SR)_2$ (R = C_6H_5) und 128 mg (0,67 mmol) S_6

Orangerote, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 108°C, Ausbeute: 168 mg (18,5%)

$C_{18}H_{10}CrO_5S_3$ (454,5)

Ber. C 47,57 H 2,22 Cr 11,44 S 21,17

Gef. C 48,14 H 2,31 Cr 11,21 S 19,78

Mol.-Masse 454 (massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr)

440 (osmometr. in Benzol)

2. Pentacarbonyl(diphenyltrithiocarbonat)wolfram(o)

Einwaage: 1633 mg (2 mmol) $(OC)_5WC[PR_3](SR)_2$ (R = C_6H_5) und 128 mg (0,67 mmol) S_6

Orangerote, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 110°C, Ausbeute: 86 mg (6,3%)

$C_{18}H_{10}O_5S_3W$ (586,3)

Ber. C 36,87 H 1,72 S 16,41

Gef. C 36,51 H 1,54 S 15,72

Mol.-Masse 586 (massenspektroskop. bez. auf ^{184}W)

551 (osmometr. in Benzol)

III. Darstellung der Komplexe von Derivaten der Thiokohlensäuren mit Carbonylsystemen von Metallen der VI. Nebengruppe

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der THF-Komplexe $(OC)_5MTHF$ (M = Cr, Mo und W)

Man bestrahlt eine Lösung von 5 mmol des betreffenden Hexacarbonyls in 100 ml THF bzw. 40 ml THF/60 ml Ether 5 - 8 h; dabei bilden sich die orangefarbenen (Cr, Arbeitstemperatur: 15°C) bzw. gelben (Mo, W, Arbeitstemperatur: -10°C) THF-Komplexe $(OC)_5MTHF$. Durch anschließendes Abkühlen der Lösungen auf -35°C wird nicht umgesetztes Hexacarbonyl ausgefällt und abfiltriert.

1. Darstellung der Pentacarbonyl(diphenyltrithiocarbonat)-, Pentacarbonyl(N,N'-diphenylthiourea)- und Pentacarbonyl-(O,O'-diphenylthiocarbonat)-Komplexe von Chrom und Wolfram (1a-c und 3a-c)

Die aus 5 mmol $M(CO)_6$ (M = Cr, W) dargestellten THF-Komplexe werden mit 5 mmol des betreffenden, in 20 ml THF gelösten, Liganden (a-c) bei 20°C versetzt. Nach 1/2 h Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Al_2O_3-Säule, Akt.III) gereinigt.
Als Laufmittel finden Benzol/Petrolether (im Verhältnis 3:2) (1a, 1c, 3a und 3c) und Benzol (1b, 3b) Verwendung. Man erhält rote (1a, 3a), goldgelbe (1c, 3c) und hellgelbe (1b, 3b) Eluate. Im Falle von 1a und 3a wird das Eluat eingeengt, mit Petrolether versetzt und die Lösung auf -35°C abgekühlt, wobei 1a und 3a auskristallisieren. Die Eluate von 1b-c und 3b-c werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit,

der Rückstand in Benzol aufgenommen, die Lösung auf -10°C abgekühlt und das Benzol bei -10°C im Hochvakuum entfernt. Die Komplexe 1b-c und 3b-c werden als Rückstand dieser, in den weiteren Vorschriften als "Gefriertrocknungs"-Verfahren bezeichneten Aufarbeitungsmethode erhalten.

1.1. Pentacarbonyl(diphenyltrithiocarbonat)chrom(o) (1a)

Einwaage: 1100 mg (5 mmol) $Cr(CO)_6$ und 1310 mg (5 mmol) $S=C(SC_6H_5)_2$

Orangerote, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 108°C, Ausbeute: 1636 mg (72%)

$C_{18}H_{10}CrO_5S_3$ (454,5)

Ber. C 47,57 H 2,22 Cr 11,44 S 21,17

Gef. C 47,34 H 2,13 Cr 11,32 S 21,13

Mol.-Masse 454 (massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr)

481 (osmometr. in Benzol)

1.2. Pentacarbonyl(diphenyltrithiocarbonat)wolfram(o) (3a)

Einwaage: 1760 mg (5 mmol) $W(CO)_6$ und 1310 mg (5 mmol) $S=C(SC_6H_5)_2$

Orangerote, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 110°C, Ausbeute: 1905 mg (65%)

$C_{18}H_{10}O_5S_3W$ (586,3)

Ber. C 36,87 H 1,72 S 16,41 W 31,36

Gef. C 36,87 H 1,58 S 15,54 W 30,97

Mol.-Masse 586 (massenspektroskop. bez. auf ^{184}W)

543 (osmometr. in Benzol)

1.3. Pentacarbonyl(N,N'-diphenylthiourea)chrom(o) (1b)

Einwaage: 1100 mg (5 mmol) $Cr(CO)_6$ und 1140 mg (5 mmol) $S=C(NHC_6H_5)_2$

Hellgelbe, kristalline Verbindung; Schmp. 125 - 129°C, Ausbeute: 1009 mg (48%)

$C_{18}H_{12}CrN_2O_5S$ (420,4)

Ber. C 51,43 H 2,88 Cr 12,37 N 6,66 S 7,63

Gef. C 52,60 H 3,04 Cr 11,90 N 7,39 S 7,56

Mol.-Masse 420 (massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr)

423 (osmometr. in Benzol)

1.4. Pentacarbonyl(N,N'-diphenylthiourea)wolfram(o) (3b)

Einwaage: 1760 mg (5 mmol) $W(CO)_6$ und 1140 mg (5 mmol) $S=C(NHC_6H_5)_2$

Hellgelbe, kristalline Verbindung; Schmp. 132 - 136°C, Ausbeute: 1436 mg (52%)

$C_{18}H_{12}N_2O_5SW$ (552,2)

Ber. C 39,15 H 2,19 N 5,07 S 5,81

Gef. C 37,78 H 1,81 N 4,77 S 5,12

Mol.-Masse 497 (osmometr. in Benzol)

1.5. Pentacarbonyl(O,O'-diphenylthiocarbonat)chrom(o) (1c)

Einwaage: 1100 mg (5 mmol) $Cr(CO)_6$ und 1150 mg (5 mmol) $S=C(OC_6H_5)_2$

Gelbe Verbindung vom Schmp. 94 - 98°C, Ausbeute: 1098 mg (49,4%)

$C_{18}H_{10}CrO_7S$ (422,3)

Ber. C 51,19 H 2,39 Cr 12,31 S 7,59

Gef. C 50,59 H 2,14 Cr 12,57 S 7,57

Mol.-Masse 422 (massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr)

335 (osmometr. in Benzol)

1.6. Pentacarbonyl(O,O'-diphenylthiocarbonat)wolfram(o) (3c)

Einwaage: 1760 mg (5 mmol) $W(CO)_6$ und 1150 mg (5 mmol) $S=C(OC_6H_5)_2$

Hellgelber Komplex; Schmp. 110 - 114°C, Ausbeute: 1205 mg (43,5%)

$C_{18}H_{10}O_7SW$ (554,2)

Ber. C 39,01 H 1,82 S 5,79

Gef. C 39,14 H 1,69 S 6,09

Mol.-Masse 524 (osmometr. in Benzol)

2. Darstellung von Pentacarbonyl(diphenyltrithiocarbonat)-, Pentacarbonyl(N,N'-diphenylthiourea)- und von Pentacarbonyl(O,O'-diphenylthiocarbonat)-molybdän (2a-c)

Der aus ca. 5 mmol $Mo(CO)_6$ dargestellte THF-Komplex $(OC)_5MoTHF$ wird bei -30°C mit 4 mmol des betreffenden, in 20 ml Ether gelösten, Liganden (a-c) schnell versetzt. Das Lösungsmittel wird bei -30°C im Vakuum entfernt, der Rückstand in möglichst wenig Benzol gelöst, wieder auf -30°C gekühlt und nach dem (vorher beschriebenen) "Gefriertrocknungs"-Verfahren aufgearbeitet. 2a erhält man als orangerote, 2b als hellgelbe Verbindung; 2c konnte dagegen nicht in reiner Form isoliert werden.

2.1. Pentacarbonyl(diphenyltrithiocarbonat)molybdän(o) (2a)

Einwaage: 1320 mg (5 mmol) $Mo(CO)_6$ und 1048 mg (4 mmol) $S=C(SC_6H_5)_2$

Orangerote Verbindung; Schmp. 94 - 98°C, Ausbeute: 1794 mg (72%)

$C_{18}H_{10}MoO_5S_3$ (498,4)

Ber. C 43,38 H 2,02 S 19,30

Gef. C 42,51 H 2,28 S 18,83

Mol.-Masse 479 (osmometr. in Benzol)

2.2. Pentacarbonyl(N,N'-diphenylthiourea)molybdän(o) (2b)

Einwaage: 1320 mg (5 mmol) $Mo(CO)_6$ und 912 mg (4 mmol) $S=C(NHC_6H_5)_2$

Hellgelber, kristalliner Komplex vom Schmp. 105 - 110°C, Ausbeute: 1811 mg (78%)

$C_{18}H_{12}MoN_2O_5S$ (464,3)

Ber. C 46,56 H 2,61 Mo 20,66 N 6,03 S 6,91

Gef. C 46,09 H 2,45 Mo 21,22 N 6,27 S 7,43

Mol.-Masse 467 (osmometr. in Benzol)

2.3. Pentacarbonyl(O,O'-diphenylthiocarbonat)molybdän(o) (2c)

Einwaage: 1320 mg (5 mmol) $Mo(CO)_6$ und 920 mg (4 mmol) $S=C(OC_6H_5)_2$

Gelbe Verbindung, welche nicht analysenrein isoliert, sondern nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

3. Darstellung von Pentacarbonyl[chlor(S-phenyl)thioformiat]- und Pentacarbonyl[chlor(O-phenyl)thioformiat]chrom (1d und 1e)

Der THF-Komplex $(OC)_5CrTHF$ dargestellt aus 5 mmol $Cr(CO)_6$, wird bei -30°C mit 20 ml einer etherischen Lösung von d bzw. e ver-

setzt. Nach dem Entfernen des Solvens bei -30°C wird der Rückstand nach dem "Gefriertrocknungs"-Verfahren bei -30°C aufgearbeitet. Als Rückstand erhält man dunkelrote (1d) bzw. rostrote (1e) Verbindungen.

3.1. Pentacarbonyl[chlor(S-phenyl)thioformiat]chrom(o) (1d)

Einwaage: 1100 mg (5 mmol) $Cr(CO)_6$ und 942 mg (5 mmol) $S=C(SC_6H_5)Cl$

Dunkelrote Verbindung; Schmp. 56 - 60°C, Ausbeute: 1656 mg (87%)

$C_{12}H_5ClCrO_5S_2$ (380,7)

Ber.	C	37,86	H	1,32	Cl	9,31	Cr	13,66	S	16,84
Gef.	C	37,39	H	1,62	Cl	10,89	Cr	14,02	S	17,29

Mol.-Masse 380 (massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr und ^{35}Cl)
339 (osmometr. in Benzol)

3.2. Pentacarbonyl[chlor(O-phenyl)thioformiat]chrom(o) (1e)

Einwaage: 1100 mg (5 mmol) $Cr(CO)_6$ und 862 mg (5 mmol) $S=C(OC_6H_5)Cl$

Rostrote Substanz; Schmp. 45 - 49°C, Ausbeute: 1441 mg (79%)

$C_{12}H_5ClCrO_6S$ (364,7)

Ber.	C	39,52	H	1,38	Cl	9,72	Cr	14,26	S	8,79
Gef.	C	37,55	H	1,67	Cl	10,44	Cr	14,68	S	8,56

Mol.-Masse 364 (massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr und ^{35}Cl)
410 (osmometr. in Benzol)

4. Darstellung der Pentacarbonyl(S,N-diphenyldithiourethan)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram (1f - 3f)

Die aus 5 mmol $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo und W) dargestellten THF-Komplexe werden mit 20 ml etherischer Lösung von 5 mmol f bei 20°C (M = Cr, W) bzw. -10°C (Mo) versetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Benzol/Petrolether bei -35°C umkristallisiert.

4.1. Pentacarbonyl(S,N-diphenyldithiourethan)chrom(o) (1f)

Einwaage: 1100 mg (5 mmol) $Cr(CO)_6$ und 1225 mg (5 mmol) $S=C(SC_6H_5)(NHC_6H_5)$

Orange, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 94 - 98°C,

Ausbeute: 1006 mg (46%)

$C_{18}H_{11}CrNO_5S_2$ (437,4)

Ber. C 49,43 H 2,53 N 3,20 S 14,66

Gef. C 49,78 H 2,60 N 3,40 S 14,74

Mol.-Masse 437 (massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr)

402 (osmometr. in Benzol)

4.2. Pentacarbonyl(S,N-diphenyldithiourethan)molybdän(o) (2f)

Einwaage: 1320 mg (5 mmol) $Mo(CO)_6$ und 1225 mg (5 mmol) $S=C(SC_6H_5)(NHC_6H_5)$

Braungelbe Verbindung; Schmp. 86 - 92°C, Ausbeute: 674 mg (28%)

$C_{18}H_{11}MoNO_5S_2$ (481,4)

Ber. C 44,89 H 2,30 N 2,91 S 13,32

Gef. C 44,66 H 2,33 N 3,09 S 12,77

Mol.-Masse 434 (osmometr. in Benzol)

4.3. Pentacarbonyl(S,N-diphenyldithiourethan)wolfram(o) (3f)

Einwaage: 1760 mg (5 mmol) $W(CO)_6$ und 1225 mg (5 mmol) $S=C(SC_6H_5)(NHC_6H_5)$

Orange, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 106 - 111°C, Ausbeute: 1196 mg (42%)

$C_{18}H_{11}NO_5S_2W$ (569,3)

Ber. C 37,98 H 1,95 N 2,46 S 11,26

Gef. C 38,60 H 2,03 N 2,44 S 10,69

Mol.-Masse 585 (osmometr. in Benzol)

5. Darstellung der Pentacarbonyl(O,N-diphenylthiourethan)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram (1g - 3g)

Die aus 5 mmol $M(CO)_6$ in 100 ml THF erhaltenen THF-Komplexe $(OC)_5MTHF$ (M = Cr, Mo und W), werden bei -20°C (Cr, W) bzw. -30°C (Mo) mit 20 ml einer etherischen Lösung von 4 mmol $S=C(OC_6H_5)(NHC_6H_5)$ versetzt. Das Solvens wird bei den angegebenen Temperaturen im Vakuum entfernt und der Rückstand nach dem "Gefriertrocknungs"-Verfahren aufgearbeitet.

5.1. Pentacarbonyl(O,N-diphenylthiourethan)chrom(o) (1g)

Einwaage: 1100 mg (5 mmol) $Cr(CO)_6$ und 916 mg (4 mmol) $S=C(OC_6H_5)(NHC_6H_5)$

Gelbe Verbindung vom Schmp. 97 - 103°C, Ausbeute: 1600 mg (76%)

$C_{18}H_{11}CrNO_6S$ (421,3)

Ber. C 51,32 H 2,63 N 3,32 S 7,61

Gef. C 51,10 H 2,65 N 3,70 S 7,67

Mol.-Masse 421 (massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr)

391 (osmometr. in Benzol)

5.2. Pentacarbonyl(O,N-diphenylthiourethan)molybdän(o) (2g)

Einwaage: 1320 mg (5 mmol) $Mo(CO)_6$ und 916 mg (4 mmol) $S=C(OC_6H_5)(NHC_6H_5)$

Die gelbgraue Verbindung kann nicht völlig analysenrein isoliert werden. Sie wird nur IR- und ^{13}C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

5.3. Pentacarbonyl(O,N-diphenylthiourethan)wolfram(o) (3g)

Einwaage: 1760 mg (5 mmol) $W(CO)_6$ und 916 mg (4 mmol) $S=C(OC_6H_5)(NHC_6H_5)$

Gelbe Verbindung; Schmp. 103 - 107°C, Ausbeute: 2185 mg (79%)

$C_{18}H_{11}NO_6SW$ (553,2)

Ber.	C	39,08	H	2,00	N	2,53	S 5,80
Gef.	C	40,44	H	2,23	N	3,10	S 5,38

Mol.-Masse 511 (osmometr. in Benzol)

6. Umsetzung von Pentacarbonyl[chlor(S-phenyl)thioformiat]- bzw. Pentacarbonyl[chlor(O-phenyl)thioformiat]-chrom(o) mit Anilin zu 1f und 1g

Eine Lösung von 3 mmol 1d bzw. 1e in Ether versetzt man bei -10°C mit einer etherischen Lösung von 6 mmol Anilin. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und von unlöslichem Aniliniumchlorid abfiltriert (D3). Im Falle von 1f versetzt man die benzolische Lösung mit Petrolether und kühlt zum Auskristallisieren auf -35°C. Bei 1g wird die Benzol-Lösung schnell

wieder auf -20°C gekühlt und das "Gefriertrocknungs"-Verfahren angewendet. Den Rückstand wäscht man bei -20°C mit Petrolether und trocknet ihn im Hochvakuum.

6.1. Pentacarbonyl(S,N-diphenyldithiourethan)chrom(o) (1f)

Einwaage: 1142 mg (3 mmol) $(OC)_5CrSC(SC_6H_5)Cl$ und 558 mg (6 mmol) Anilin

Orange, nadelförmige Verbindung; Schmp. 94 - 98°C, Ausbeute: 472 mg (36%)

$C_{18}H_{11}CrNO_5S_2$ (437,4)

Ber. C 49,43 H 2,53 N 3,20 S 14,66

Gef. C 49,21 H 2,48 N 3,12 S 14,76

Mol.-Masse 437 (massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr)

6.2. Pentacarbonyl(O,N-diphenylthiourethan)chrom(o) (1g)

Einwaage: 1094 mg (3 mmol) $(OC)_5CrSC(OC_6H_5)Cl$ und 558 mg (6 mmol) Anilin

Gelbe Verbindung vom Schmp. 97 - 103°C, Ausbeute: 278 mg (22%)

$C_{18}H_{11}CrNO_6S$ (421,3)

Ber. C 51,32 H 2,63 N 3,32 S 7,61

Gef. C 51,01 H 2,71 N 3,51 S 7,46

Mol.-Masse 421 (massenspektroskop. bez. auf ^{52}Cr)

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war zunächst die Synthese eines Carbonylcarben-Komplexes geplant. Für die Stabilisierung des im freien Zustandes extrem labilen C_2O-Moleküls bot sich der auch schon für andere Systeme verwendete $Cr(CO)_5$-Rest an. Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o) sollte eine übersichtliche und leicht dosierbare C_2O-Quelle darstellen. Unter Berücksichtigung bisher bekannter und in dieser Arbeit erstmals erprobter Methoden für die Darstellung von Carben-Komplexen wurden folgende Versuche ausgeführt:

1) Einwirkung von Dinatrium[pentacarbonylchromat(-II)] auf Dichlorketen
2) Umsetzung von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom(o) mit Kohlensuboxid C_3O_2
3) Darstellung von $(OC)_5CrCHCOOCH_3$ aus Dinatrium[pentacarbonylchromat(-II)] und Dichloressigsäuremethylester, sowie anschließende Methanol-Abspaltung
4) Reaktion von Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom(o) mit Diazoessigsäureäthylester und nachfolgende Äthanol-Abspaltung
5) Synthese von $(OC)_5CrCHCONH_2$ aus Dinatrium[pentacarbonylchromat(-II)] und Dichloracetamid mit anschließender NH_3-Eliminierung durch Säuren
6) "Wittig-analoge" Reaktion mit Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran und Chromhexacarbonyl

Die präparativen Aspekte dieser sechs Möglichkeiten für die Synthese eines Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o)-Komplexes werden ausführlich beschrieben.

Eingehende bindungstheoretische Betrachtungen über die Metall-$C_{Carb.}$-Bindung führen zwangsläufig zu dem Ergebnis, daß Pentacarbonyl(carbonylcarben)chrom(o) außerordentlich labil sein muß. Im Rahmen einer umfassenden Diskussion werden einige bekannte und hypothetische Carben-Komplexe L_nMCXY - in dieser Arbeit als "Anti-Ylide" bezeichnet - mit entsprechenden Phosphor-Yliden bezüglich ihrer Stabilität vergleichend einander gegenübergestellt. Die gegenläufige Stabilität ist darin begründet, daß in "Anti-Yliden" das gebundene Carben als stabilisiertes "Quasi-Carbeniumion", in Phosphor-Yliden dagegen als "Quasi-Carbanion" vorliegt. Ein "Anti-Ylid" kann also nur dann hinreichend stabil sein, wenn das Elektronendefizit am Carben-Kohlenstoffatom über eine π-Donor-Bindung, ausgehend von den Resten X und Y, ausgeglichen werden kann. Gerade dieser Elektronenausgleich ist bei Carbonylcarben infolge des elektronegativen Sauerstoffatoms nicht möglich.

Neben der prinzipiellen Möglichkeit einer "Wittig-analogen" Reaktion im System Phosphor-Ylid-Metallhexacarbonyl kommt auch eine einfache Ligandensubstitution in Frage, bei der das zum Phosphor α-ständige C-Atom die σ-Donorfunktion übernimmt. Diese Reaktion findet bei der Einwirkung von Bis(phenylmercapto)methylentriphenylphosphoran auf die THF-stabilisierten $(OC)_5M$-Komplexe (M = Cr, W) statt:

$$(OC)_5MTHF + R_3P{=}C(SR)_2 \xrightarrow{-\ THF} (OC)_5M\text{-}C[PR_3](SR)_2 \quad (1)$$

$R = C_6H_5$

Die Identifizierung und Charakterisierung der Ylid-Komplexe erfolgte neben der Mikroelementaranalyse vor allem instrumen-

talanalytisch (MS, IR, ^{31}P-, ^{13}C-NMR).

Setzt man diese Ylid-Komplexe mit Cyclohexaschwefel um, so beobachtet man Einschiebung von Schwefel in die Metall-C_{Ylid}-Bindung unter gleichzeitiger Abspaltung des Phosphins als Triphenylphosphinsulfid:

$$(OC)_5M\text{-}C[PR_3](SR)_2 + 1/3\ S_6 \longrightarrow (OC)_5MSC(SR)_2 + R_3P{=}S \quad (2)$$

$R = C_6H_5$

Diese erstmals dargestellten Diphenyltrithiocarbonat-Komplexe sind auch durch direkte Umsetzung von Diphenyltrithiocarbonat und $(OC)_5MTHF$ zugänglich:

$$(OC)_5MTHF + S{=}C(SR)_2 \longrightarrow (OC)_5MSC(SR)_2 + THF \quad (3)$$

M = Cr, Mo und W; $R = C_6H_5$

Um einen Einblick in die Natur der M-S-C-Bindung in Komplexen von Derivaten der Thiokohlensäuren zu erhalten wurden folgende ähnliche Ligandensysteme untersucht:

$S{=}C(SC_6H_5)_2$	$S{=}C(NHC_6H_5)_2$	$S{=}C(OC_6H_5)_2$	$S{=}C(SC_6H_5)Cl$	
a	b	c	d	
$S{=}C(OC_6H_5)Cl$	$S{=}C(SC_6H_5)(NHC_6H_5)$	$S{=}C(OC_6H_5)(NHC_6H_5)$	$S{=}CCl_2$	
e	f	g	h	

$$(OC)_5MTHF + S{=}C(X)Y \longrightarrow (OC)_5MSC(X)Y + THF \quad (4)$$

a-h

M = Cr, Mo und W

Nur mit Chrom konnten von allen Liganden, mit Ausnahme von h, hinreichend stabile Komplexe erhalten werden. Für die roten bis hellgelben Verbindungen ergeben sich zwei Reihen abnehmender Stabilität:

1. Cr $>$ W $\gg$ Mo
2. a $\simeq$ b $\simeq$ f $>$ g $>$ c $>$ d $>$ e $\gg$ h

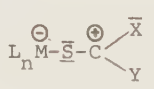
Die durchweg vorliegende M-S-C-Bindung ergibt sich aus IR- und ^{13}C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Aus diesen Daten läßt sich auch eine Reihe

$$b < g \simeq f < c < a < e < d$$

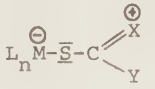
mit zunehmenden π-Acceptoreigenschaften ableiten. Das unterschiedliche π-Acceptorverhalten ist auf die diversen Heteroatome in den Liganden zurückzuführen. In der Reihe

$$N < O < S < Cl$$

die auch für Carben-Komplexe gilt, resultiert zunehmendes π-Acceptorvermögen. In der gleichen Richtung nimmt die Fähigkeit dieser Atome ab, π-Elektronendichte entsprechend der Grenzstrukturen (A) und (B) zur Verfügung zu stellen.



(A)



(B)

Hierauf weisen auch die ^{13}C-NMR-Daten hin.

L I T E R A T U R

1) W.HIEBER, R.NAST und J.SEDLMEIER, Angew. Chem. 64, 465 (1952).

2) W.HIEBER, W.BECK und G.BRAUN, Angew. Chem. 72, 795 (1960); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 65 (1961).

3) E.O.FISCHER, Angew. Chem. 67, 475 (1955).

4) H.P.FRITZ und E.O.FISCHER, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1, 55 (1959).

5) G.WILKINSON und F.A.COTTON, Progr. Inorg. Chem. 1, 1 (1959).

6) E.W.ABEL und F.G.A.STONE, Quart. Rev. Chem. Soc. 24, 489 (1970).

7) J.C.HILEMAN, Prep. Inorg. React. 1, 77 (1964).

8) E.W.ABEL und F.G.A.STONE, Quart. Rev. Chem. Soc. 23, 325 (1969).

9) J.G.AMEEN und H.F.DURFEE, J. Chem. Educ. 48, 372 (1971).

10) P.S.BRATERMAN, Spectra and Bonding in Metal Carbonyls, Part A, in Structure and Bonding 10, 57 (1972).

11) G.SCHMID und G.RITTER, Chem. Ber. 108, 3008 (1975).

12) G.SCHMID und G.RITTER, Angew. Chem. 87, 673 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 645 (1975).

13) E.LINDNER und H.DREHER, Angew. Chem. 87, 447 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 416 (1975).

14) E.LINDNER und W.P.MEIER, J. Organometal. Chem. 114, 67 (1976).

15) E.LINDNER und B.SCHILLING, J. Organometal. Chem. 114, C23 (1976).

16) D.J.CARDIN, B.CETINKAYA, M.J.DOYLE und M.F.LAPPERT, Chem. Soc. Rev. 2, 99 (1973);

D.J.CARDIN, B. CETINKAYA und M.F.LAPPERT, Chem. Rev. 72, 545 (1972);

E.O.FISCHER, Rev. Pure Appl. Chem. 24, 407 (1970); ibid. 30, 353 (1972); Angew. Chem. 86, 651 (1974).

17) E.O.FISCHER, G.KREIS, C.G.KREITER, J.MÜLLER, G.HUTTNER und H.LORENZ, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 564 (1973).

18) P.JUTZI und W.STEINER, Chem. Ber. 109, 3473 (1976); Angew. Chem. 88, 720 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 684 (1976).

19) G.HUTTNER und H.-G.SCHMID, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 433 (1975).

20) G.HUTTNER, H.D.MÜLLER, A.FRANK und H.LORENZ, Angew. Chem. 87, 597 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 572 (1975).

21) E.O.FISCHER und A.MAASBÖL, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 580 (1964).

22) U.SCHUBERT und E.O.FISCHER, Chem. Ber. 106, 3882 (1973).

23) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff, Teil C, Lfg. 1, Syst. Nr. 14, S. 71-75, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

24) H.W.CHANG, A.LAUTZENHEISER und A.P.WOLF, Tetrahedron Lett. 1966, 6295.

25) P.B.SHEVLIN und A.P.WOLF, J. Amer. Chem. Soc. 92, 406 (1970).

26) G.W.KLUMPP und P.M.VAN DIJK, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 381 (1971).

27) H.BERKE, Dissertation, Universität Tübingen, 1974.

28) E.LINDNER und H.BERKE, Chem. Ber. 107, 1360 (1974).

29) H.BERKE und E.LINDNER, Angew. Chem. 85, 668 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 667 (1973).

30) W.C.KASKA, D.K.MITCHELL und R.F.REICHELDERFER, J. Organo-

metal. Chem. 47, 391 (1973).

31) W.HIEBER, E.WINTER und E.SCHUBERT, Chem. Ber. 95, 3070 (1962).

32) H.BOCK und H.TOM DIECK, Z. Naturforsch. B, 21, 739 (1966).

33) K.A.O.STARZEWSKI, H.TOM DIECK, K.D.FRANZ und F.HOHMANN, J. Organometal. Chem. 42, C35 (1972).

34) F.HEYDENREICH, A.MOLLBACH, G.WILKE, H.DREESKAMP, E.G. HOFFMANN, G.SCHROTH, K.SEEVOGEL und W.STEMPLE, Isr. J. Chem. 10, 293 (1972).

35) F.R.KREISSL, C.G.KREITER und E.O.FISCHER, Angew. Chem. 84, 679 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 643 (1972).

36) H.STAUDINGER und J.MEYER, Helv. Chim. Acta 2, 635 (1919).

37) L.CHUGAEV und M.SKANAVY-GRIGORIZEVA, J. Russ. Chem. Soc. 47, 776 (1915).

38) W.M.BUTLER und J.H.ENEMARK, Inorg. Chem. 10, 2146 (1971).

39) G.ROUSCHIAS und B.L.SHAW, J. Chem. Soc. A. 1971, 2097.

40) E.O.FISCHER und A.MAASBÖL, J. Organometal. Chem. 12, P15 (1968).

41) E.O.FISCHER, B.HECKL, K.H.DÖTZ, J.MÜLLER und H.WERNER, J. Organometal. Chem. 16, P29 (1969).

42) E.O.FISCHER, Angew. Chem. 86, 651 (1974) und die dort cit. lit.[72-86].

43) K.WEISS und E.O.FISCHER, Chem. Ber. 106, 1277 (1973).

44) J.A.CONNOR und E.O.FISCHER, J. Chem. Soc. A. 1969, 578.

45) R.AUMANN und E.O.FISCHER, Chem. Ber. 101, 954 (1968).

46) F.R.KREISSL, E.O.FISCHER, C.G.KREITER und H.FISCHER, Chem. Ber. 106, 1262 (1973).

47) H.FISCHER, E.O.FISCHER, C.G.KREITER und H.WERNER, Chem. Ber. 107, 2459 (1974).

48) K.ÖFELE, Angew. Chem. 80, 1032 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 950 (1968).

49) B.D.DOMBEK und R.J.ANGELICI, J. Amer. Chem. Soc. 95, 7516 (1973).

50) W.A.HERRMANN, Angew. Chem. 86, 556 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 599 (1974).

51) W.A.HERRMANN, Chem. Ber. 108, 486 (1975).

52) U.KLABUNDE und E.O.FISCHER, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7141 (1967);
R.J.HOARE und O.S.MILLS, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 653.

53) E.O.FISCHER, H.-J.BECK, C.G.KREITER, J.LYNCH, J.MÜLLER und E.WINKLER, Chem. Ber. 105, 162 (1972).

54) E.O.FISCHER, R.L.CLOUGH, G.BESL und F.R.KREISSL, Angew. Chem. 88, 584 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 , 543 (1976).

55) K.D.BAYES, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3712 (1961); ibid. 84, 4077 (1962); ibid. 85, 1730 (1963).
C.WILLIS und K.D.BAYES, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3203 (1966).

56) L.F.FARNELL, E.W.RANDALL und E.ROSENBERG, Chem. Commun. 1971, 1078.

57) J.A.CONNOR, E.M.JONES, E.W.RANDALL und E.ROSENBERG, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 2419.

58) G.A.OLAH, E.B.BAKER, J.C.EVANS, W.S.TOLGYESI, J.C.MCINTYRE und I.J.BASTIEN, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1360 (1964).

59) F.A.COTTON und D.C.RICHARDSON, Inorg. Chem. 5, 1851 (1966).

60) C.G.KREITER und E.O.FISCHER, Chem. Ber. 103, 1561 (1970).

61) E.O.FISCHER und H.J.KOLLMEIER, Chem. Ber. 104, 1339 (1971).

62) E.LINDNER, H.BEHRENS und D.UHLIG, Z. Naturforsch. B, 28, 276 (1973);

J.E.ELLIS, S.G.HENTGES, D.G.KALINA und G.P.HAGEN, J. Organometal. Chem. 97, 79 (1975).

63) W.T.BRADY, H.G.LIDDEL und W.L.VAUGHN, J. Org. Chem. 31, 626 (1966).

64) W.T.BRADY, W.L.VAUGHN und E.F.HOFF, J. Org. Chem. 34, 843 (1969).

65) W.T.BRADY und O.H.WATERS, J. Org. Chem. 32, 3703 (1967).

66) W.T.BRADY, persönliche Mitteilung.

67) loc. cit. 23), S.75-99.

68) T.KAPPE und E.ZIEGLER, Angew. Chem. 86, 529 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 491 (1974).

69) O.WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 173, 288 (1874).

70) H.J.BESTMANN und D.SANDMEIER, Angew. Chem. 87, 630 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 634 (1975).

71) M.REGITZ und F.MENZ, Chem. Ber. 101, 2622 (1968); E.C.HORNING, Org. Synth. 3, 392 (1955); N.RABJOHN, Org. Synth. 4, 424 (1963).

72) W.A.HERRMANN, Chem. Ber. 107, 2899 (1974).

73) W.A.HERRMANN, J. Organometal. Chem. 84, C25 (1975).

74) E.C.HORNING, Org. Synth. 3, 260 (1955).

75) H.BEHRENS und W.KLEK, Z. anorg. allg. Chem. 292, 151 (1957).

76) J.A.CONNOR, E.M.JONES und G.K.MCEWEN, J. Organometal. Chem. 43, 357 (1972).

77) W.C.KASKA, 5.Intern. Conference on Organometallic Chemistry, August 1971, Moskau, UDSSR.

78) D.K.MITCHELL, W.D.KORTE und W.C.KASKA, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970, 1384.

79) A.GRECO, J. Organometal. Chem. 43, 351 (1972).

80) W.C.KASKA, D.K.MITCHELL, R.F.REICHELDERFER und W.D.KORTE,

J. Amer. Chem. Soc. 96, 2847 (1974).

81) D.SEEBACH, Chem. Ber. 105, 487 (1972).

82) E.O.FISCHER, H.J.KALDER, A.FRANK, F.H.KÖHLER und G.HUTTNER, Angew. Chem. 88, 683 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 623 (1976).

83) H.BERKE, Angew. Chem. 88, 684 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 624 (1976).

84) A.N.NESMEYANOV, G.G.ALEKSANDROV, A.B.ANTONOVA, K.N.ANISIMOV, N.E.KOLOBOVA und YU.T.STRUCHKOV, J.Organometal. Chem. 110, C36 (1976).

85) R.B.KING und M.S.SARAN, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1817 (1973).

86) H.J.BESTMANN, persönliche Mitteilung.

87) G.M.KOSOLAPOFF und L.MAIER, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York, 1972: Phosphine Alkylenes and Other Phosphorus Ylids, H.J.BESTMANN und R.ZIMMERMANN, S. 1-184.

88) U.SCHUBERT und E.O.FISCHER, Chem. Ber. 106, 1062 (1973).

89) C.N.MATTHEWS und G.H.BIRUM, Tetrahedron Lett. 46, 5707 (1966).

90) R.T.K.BAKER, J.A.KERR und A.F.TROTMAN-DICKENSON, J. Chem. Soc. A 1966, 975.

91) D.G.WILLIAMSON und K.D.BAYES, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1957 (1968).

92) F.A.COTTON und C.S.KRAIHANZEL, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).

93) W.P.MEIER, Dissertation, Universität Tübingen, 1976. E.LINDNER und W.P.MEIER, J. Organometal. Chem. 114, 67 (1976).

94) A.W.JOHNSON, Ylid Chemistry, Academic Press, New York, 1966.

95) F.R.KREISSL und W.HELD, J. Organometal. Chem. 86, C10 (1975).

96) W.HIEBER und M.GSCHEIDMEIER, Chem. Ber. 99, 2312 (1966).

97) F.A.COTTON und F.ZINGALES, Inorg. Chem. 1, 145 (1962).

98) H.C.E.MANNERSKANTZ und G.WILKINSON, J. Chem. Soc. 1962, 4454.

99) W.HIEBER und W.ROHM, Chem. Ber. 102, 2787 (1969).

100) H.ALPER und A.S.K.CHAN, Inorg. Chem. 13, 225 (1974).

101) S.C.TRIPATHI, S.C.SRIVASTAVA und R.D.PANDEY, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 457 (1973).

102) A.YAMAGUCHI, R.B.PENLAND, S.MIZUSHIMA, T.J.LANE, C.CURRAN und J.V.QUAGLIANO, J. Amer. Chem. Soc. 80, 527 (1958).

103) J.DAUB und J.KAPPLER, J. Organometal. Chem. 80, C5 (1974).

104) HOUBEN-WEYL-MÜLLER, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. IX S.773 - 915, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

105) F.BASOLO und R.G.PEARSON, Mechanismen in der anorganischen Chemie, S.447, Georg Thieme Verlag , Stuttgart 1973.

106) W.STROHMEIER und F.-J.MÜLLER, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

107) W.STROHMEIER und G.SCHÖNAUER, Chem. Ber. 94, 1346 (1961); W.STROHMEIER und K.GERLACH, Chem. Ber. 94, 398 (1960); W.STROHMEIER und F.-J.MÜLLER, Chem. Ber. 102, 3608 (1969); W.STROHMEIER, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 730 (1964).

108) J.M.KELLY, D.V.BENT, H.HERRMANN, D.SCHULTE-FROHLINDE und E.KOERNER VON GUSTORF, J. Organometal. Chem. 69, 259 (1974).

109) loc. cit. 104), S.896.

110) D.DE FILIPPO, F.DEVILLANOVA, C.PRETI, E.F.TROGU und P.VIGLINO, Inorg. Chim. Acta 6, 23 (1972).

111) D.M.ADAMS, Metal Ligand and Related Vibrations, EDWARD ARNOLD (Publishers) Ltd., London 1967.

112) E.O.FISCHER und W.KALBFUS, J. Organometal. Chem. 46, C15 (1972).

113) C.N.R.RAO und R.VENKATARAGHAVAN, Spectrochim. Acta 18, 541 (1962).

114) R.A.NYQUIST und W.J.POTTS, Spectrochim. Acta 17, 679 (1961); ibid. 7, 514 (1959).

115) A.K.CHIBISOV und YU.A.PENTIN, J. Gen. Chem. Moscow 31, 11 (1961).

116) L.J.BELLAMY, Advances in Infrared Group Frequencies, S.214 Methuen und Co. Ltd., 1968.

117) G.LEVY, Topics in Carbon-13 NMR-Spectroscopy Vol. 2, 271, J. Wiley u. Sons, New York, 1976.

118) loc. cit. 117), S.278.

119) H.-O.KALINOWSKI und H.KESSLER, Angew. Chem. 86, 43 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 90 (1974).

120) G.M.BODNER, Inorg. Chem. 14, 2694 (1975).

121) O.A.GANSOW, B.Y.KIMURA, G.R.DOBSON und R.A.BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5922 (1971).

122) J.A.POPLE, Mol. Phys. 7, 310 (1964).

123) O.A.GANSOW, B.Y.KIMURA und D.A.SCHEXNAYDER, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3406 (1972).

124) D.J.CARDIN, B.CETINKAYA, E.CETINKAYA, M.F.LAPPERT, E.W. RANDALL und E.ROSENBERG, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1982.

125) loc. cit. 117), S.282.

126) J.FABIAN, H.VIOLA und R.MAYER, Tetrahedron 23, 4323 (1967).

127) E.O.FISCHER, M.LEUPOLD, C.G.KREITER und J.MÜLLER, Chem. Ber. 105, 150 (1972).

128) loc. cit. 104), S.821.
W.AUTHENRIETH und H.HEFNER, Ber. dtsch. Chem. Ges. 58, 2151 (1925).

129) P.D.BARTLETT und W.R.RODERICK, Inorg. Synth. 8, 100 (1962).

130) loc. cit. 104), S.885);
W.AUTHENRIETH und H.HEFNER, Ber. dtsch. Chem. Ges. 58, 2151 (1925).

131) loc. cit. 104), S.816;
H.ECKENROTH und K.KOCK, Ber. dtsch. Chem. Ges. 27, II. 1368 (1894).

132) loc. cit. 104), S.808;
H.RIVIER, Bull. Soc. Chim.France 4 1, 737 (1907).

133) loc. cit. 104), S.807;
H.RIVIER, Bull. Soc. Chim. France 3 35, 837 (1906);
H.RIVIER und P.RICHARD, Helv. Chim. Acta 8, 490 (1925).

134) loc. cit. 104), S.842.

135) loc. cit. 104), S.832, 833.

136) W.SCHÖNINGER, Mikrochim. Acta 1955, 123; ibid. 1956, 869.

137) E.WAGNER, Mikrochim. Acta 1957, 19.

138) A.DIRSCHEL und F.ERNE, Mikrochim. Acta 1961, 866.

139) B.WURTZSCHMITT, Chemiker-Zeitung 74, 27 (1950).

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

D. Babel, E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, G. Häfelinger,
R. Hamm, M. Hanack, S. Kemmler-Sack, H. Kessler, G. Kortüm,
W. Kraus, D. Krug, H. Krüger, E. Lindner, I.-P. Lorenz,
H. Mauser, E. Müller, D. Oelkrug, G. Pausewang, H. Rau,
A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, W. Schweitzer, F.F. Seelig,
H. Suhr, H. Stegmann, E. Stumpp, H.-G. Trieschmann, W. Voelter,
W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Werner Erwin Nagel,

geboren am 27.01.1950 in Betzingen/Reutlingen als Sohn des kaufmännischen Angestellten Erwin Nagel und seiner Ehefrau Johanna, geborene Ruopp.

Schulbesuch

1956 bis 1960 Volksschule in Betzingen

1960 bis 1968 Johannes-Kepler-Gymnasium in Reutlingen,
Reifezeugnis vom 31.05.1968.

Studium

ab Wintersemester 1968/69 Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen, Abschluß der Vorprüfung zur Diplomprüfung in Chemie am 29.10.1970, Diplomprüfung in Chemie im Juli 1973.

Diplomarbeit vom 01.10.1973 bis 18.07.1974,

Thema: "Darstellung und Charakterisierung neuartiger Ylid-Komplexe des Chroms und Wolframs".

Dissertation von September 1974 bis Dezember 1976 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69

Sprint-Druck GmbH
7000 Stuttgart 30
Wiener Str. 117
Tel. 0711/81 26 69